

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-008274

(43)Date of publication of application : 12.01.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/363
C30B 25/16
H01L 21/203
H01L 29/06
H01S 3/18

(21)Application number : 06-317244

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1994

(72)Inventor : OKAWA KAZUHIRO
MITSUYU TSUNEO

(30)Priority

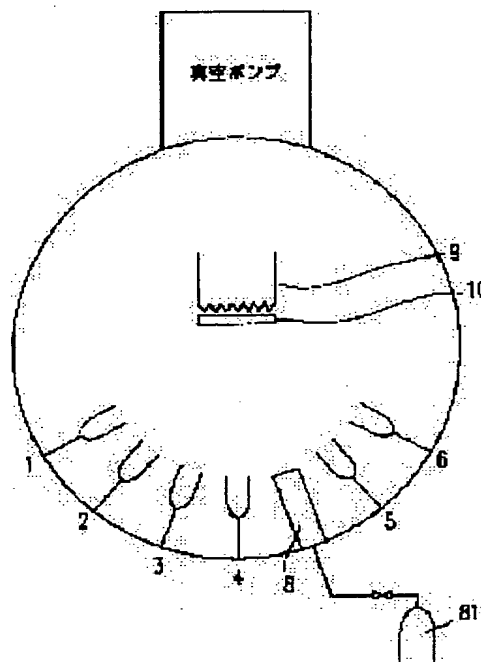
Priority number : 05330919
06 78329Priority date : 27.12.1993
18.04.1994Priority country : JP
JP

(54) CRYSTAL GROWTH METHOD AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a specific compound single crystal thin film which has a uniform composition and a uniform carrier concentration with a good reproducibility by putting three kinds of materials, one selected from Mg, MgS and MgSe, and ZnSe and ZnS, into different heating and evaporating sources and controlling the temperature and molecular beam intensity of the sources.

CONSTITUTION: Three kinds of materials, one selected from Mg, MgS, and MgSe, and ZnSe and ZnS, are put into different heating and evaporating sources 1-6 which are located in an MBE equipment. The back pressure in the equipment is kept at the order of 10^{-8} - 10^{-10} -Torr by means of a vacuum pump. Temperatures and molecular beam intensities of the heating and evaporating sources 1-6 are controlled to specific values. By this method, a $\text{Zn}_{1-Y}\text{Mg}_Y\text{SZSe}_{1-Z}$ ($0 < Y < 1$ and $0 < Z < 1$) single crystal thin film can be formed uniformly on a heated substrate 10 with a good reproducibility.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3164482

[Date of registration]

02.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Any one material chosen from the group which consists of Metal Mg, a MgS compound, and a MgSe compound, the process which fills up a separate heating evaporation source with a ZnSe compound and a ZnS compound, respectively, and by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source. The crystal-growth method which includes the process which carries out the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ ($0 < \text{Y} < 1$ and $0 < \text{Z} < 1$) single crystal thin film on the heated substrate.

[Claim 2] Any one material chosen from the group which consists of Metal Mg, a MgS compound, and a MgSe compound, the process which fills up a separate heating evaporation source with $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X}}$ ($0 < \text{X} < 1$) mixed crystal, respectively, and by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source. The crystal-growth method which includes the process which carries out the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ ($0 < \text{Y} < 1$ and $0 < \text{Z} < 1$) single crystal thin film on the heated substrate.

[Claim 3] The crystal-growth method which includes the process which carries out the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ ($0 < \text{Y} < 1$ and $0 < \text{Z} < 1$) single crystal thin film on the process which fills up a heating evaporation source with $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgY'SZ'Se}_{1-\text{Z'}}$ ($0 < \text{Y}' < 1$ and $0 < \text{Z}' < 1$) mixed crystal, and the substrate heated by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source.

[Claim 4] $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgY'SZ'Se}_{1-\text{Z'}}$ (the crystal-growth method according to claim 3 to which the aforementioned heating evaporation source is filled up with the mixed crystal of $0.02 \leq \text{Y}' \leq 0.08$ and $0.30 \leq \text{Z}' \leq 0.60$, and the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ ($0.05 \leq \text{Y} \leq 0.15$ and $0.10 \leq \text{Z} \leq 0.25$) single crystal thin film is carried out.)

[Claim 5] The crystal-growth method which includes the process which carries out the crystal growth of the $\text{ZnSXSe}_{1-\text{X}}$ ($0 < \text{X} < 1$) single crystal thin film on the process which fills up a separate heating evaporation source with a ZnSe compound and a ZnS compound, and the substrate heated by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source.

[Claim 6] The crystal-growth method which includes the process which carries out the crystal growth of the $\text{ZnSXSe}_{1-\text{X}}$ ($0 < \text{X} < 1$) single crystal thin film on the process which fills up a heating evaporation source with $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ ($0 < \text{X}' < 1$) mixed crystal, and the substrate heated by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source.

[Claim 7] The crystal-growth method according to claim 6 of filling up a heating evaporation source with $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ ($0.08 \leq \text{X}' \leq 0.40$) mixed crystal, and carrying out the crystal growth of the $\text{ZnSXSe}_{1-\text{X}}$ ($0.03 \leq \text{X} \leq 0.10$) single crystal thin film on the heated substrate.

[Claim 8] The crystal-growth method of carrying out the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-\text{W}}\text{CdWSe}$ ($0 < \text{W} < 1$) single crystal thin film on the process which fills up a separate heating evaporation source with any one material chosen from the group which consists of a metal Cd and a CdSe compound, and ZnSe combination, respectively, and the substrate heated by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source.

[Claim 9] The crystal-growth method which includes the process which carries out the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-\text{W}}\text{CdWSe}$ ($0 < \text{W} < 1$) single crystal thin film on the process which fills up a heating evaporation source with $\text{Zn}_{1-\text{W}}\text{CdW'Se}$ ($0 < \text{W}' < 1$) mixed crystal, and the substrate heated by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source.

[Claim 10] The crystal-growth method given in any of a claim 1 to the claim 9 which sets up the temperature of the substrate which carried out [aforementioned] heating within the limits of 100 to 400 degrees C they are.

[Claim 11] The manufacturing method of the semiconductor device which includes the process which forms a single crystal thin film using the crystal-growth method according to claim 1 to 9.

[Claim 12] The manufacture method of the semiconductor device which forms the quantum well layer which consists of a $\text{Zn}_{1-\text{W}}\text{CdWSe}$ ($0 < \text{W} < 1$) single crystal thin film using the crystal-growth method according to claim 8 or 9, forms the barrier layer which consists of a $\text{ZnSXSe}_{1-\text{X}}$ ($0 < \text{X} < 1$) single crystal thin film using the crystal-growth method according to claim 5 or 6, and forms a quantum well barrier layer by it.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the growth method of a $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ (it abbreviates to " ZnMgSSe " hereafter) single crystal thin film, a $\text{ZnSXSe}_{1-\text{X}}$ (it abbreviates to " ZnSSe " hereafter) single crystal thin film, and a $\text{Zn}_{1-\text{W}}\text{CdWSe}$ (it abbreviates to " ZnCdSe " hereafter) single crystal thin film, and the manufacture method of a semiconductor device of having used this growth method for the row.

[0002]

[Description of the Prior Art] ZnMgSSe , ZnSSe , and ZnCdSe attract attention as a material of the II-V group semiconductor laser which emits bluish green colored light. The single crystal semiconductor thin film which consists of such material is formed by the molecular beam epitaxy (it abbreviates to "MBE" hereafter) method. Drawing 1 shows the outline composition of MBE equipment. Metal Zn, Metal Cd, Metal Mg, Metal Se, Metal Te, a ZnS compound, ZnCl_2 compound, and N_2 gas are used for the crystal growth by this MBE equipment as a raw material.

[0003] When growing up a ZnMgSSe single crystal thin film by the MBE method, after filling up four independent heating evaporation sources with four kinds of raw materials, Metal Zn, Metal Mg, Metal Se, and a ZnS compound (or S simple substance), according to the conventional technology, four kinds of molecular beams are simultaneously irradiated from each heating evaporation source to a substrate. MBE equipment is equipped with the exhaust, a substrate heating mechanism, two or more heating evaporation sources, and the plasma cell although not illustrated. the grown method of such a single crystal thin film — for example, H.Okuyama et al.Journal of Crystal Growth Vol.117 pp.139-143. and — S.Ito et al.Japanese Journal of Applied Physics Vol.32 and pp.L1530-L — it is indicated by 1532 and 1993

[0004] When growing up a ZnSSe single crystal thin film by the MBE method, after filling up three independent heating evaporation sources with three kinds, Metal Zn, Metal Se, and a ZnS compound, three kinds of molecular beams are simultaneously irradiated from each heating evaporation source to a substrate. the grown method of such a single crystal thin film — for example, W.Xie et al.Applied Physics Letters Vol.60 and pp.1999- it is indicated by 2001 and 1992

[0005] When growing up the ZnCdSe single crystal thin film which forms a quantum well by the MBE method, after filling up three independent heating evaporation sources with three kinds, Metal Zn, Metal Se, and Metal Cd, three kinds of molecular beams are simultaneously irradiated from each heating evaporation source to a substrate. the grown method of such a single crystal thin film — for example, W.Xie et al.Applied Physics Letters Vol.60 and pp.463- it is indicated by 465 and 1992

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The conventional MBE method has much number of the evaporation source used at the time of a crystal growth. This is because it is necessary to control the molecular-beam intensity of each composition element of the thin film independently of other molecular-beam intensity, and to determine the optimal intensity ratio in order to obtain the single crystal thin film excellent in crystallinity. Since the rates which the molecule of a molecular beam adheres to a substrate and contributes to a crystal growth differ for every composition element, they need to adjust the intensity for every molecular beam. For example, when it is going to obtain the GaAs single crystal thin film excellent in crystallinity by the MBE method, the ratio (V/III ratio) of the intensity of As molecular beam and the intensity of Ga molecular beam is made desirable [that it is within the limits of about 10 to 20]. According to the conventional MBE method, composition and carrier density are in the field of a thin film, and/or there is a problem of changing in the depth direction or changing for every thin film growth process. For this reason, it is difficult for composition and carrier density to obtain a uniform single crystal thin film with high repeatability. These problems obstruct manufacturing the device which contains a ZnMgSSe single crystal thin film, a ZnSSe single crystal thin film, or a ZnCdSe single crystal thin film as a component with sufficient repeatability by the low cost.

[0007] The place which it is made in order that this invention may solve the above-mentioned technical problem, and is made into the purpose has composition and carrier density in offering the manufacture method of the semiconductor device using the crystal-growth method of the crystal-growth method ***** which can form a uniform single crystal thin film with high repeatability.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Any one material chosen from the group which the crystal-growth method of this invention becomes from Metal Mg, a MgS compound, and a MgSe compound, The process which fills up a separate heating evaporation source with a ZnSe compound and a ZnS compound, respectively, and by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source The process which carries out the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ ($0 < \text{Y} < 1$ and $0 < \text{Z} < 1$) single crystal thin film on the heated substrate is included, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0009] Any one material chosen from the group which other crystal-growth methods of this invention become from Metal Mg, a MgS compound, and a MgSe compound, The process which fills up a separate heating evaporation source with $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ ($0 < \text{X'} < 1$) mixed crystal, respectively, and by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source The process which carries out the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ ($0 < \text{Y} < 1$ and $0 < \text{Z} < 1$) single crystal thin film on the heated substrate is included, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0010] Other crystal-growth methods of this invention include the process which fills up a heating evaporation source with $\text{Zn}_{1-Y}\text{Mg}_Y\text{SZ'Se}_{1-Z}$ ($0 < Y < 1$ and $0 < Z < 1$) mixed crystal, and by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source the process which carries out the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-Y}\text{Mg}_Y\text{SZ'Se}_{1-Z}$ ($0 < Y < 1$ and $0 < Z < 1$) single crystal thin film on the heated substrate is included, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0011] Preferably, it is $\text{Zn}_{1-Y}\text{Mg}_Y\text{SZ'Se}_{1-Z}$ (the aforementioned heating evaporation source is filled up with the mixed crystal of $0.02 \leq Y \leq 0.08$ and $0.30 \leq Z \leq 0.60$, and the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-Y}\text{Mg}_Y\text{SZ'Se}_{1-Z}$ ($0.05 \leq Y \leq 0.15$ and $0.10 \leq Z \leq 0.25$) single crystal thin film is carried out.).

[0012] Other crystal-growth methods of this invention include the process which carries out the crystal growth of the ZnSXSe_{1-X} ($0 < X < 1$) single crystal thin film on the process which fills up a separate heating evaporation source with a ZnS compound and a ZnSe compound, and the substrate heated by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0013] Other crystal-growth methods of this invention include the process which carries out the crystal growth of the ZnSXS_{1-X} ($0 < X < 1$) single crystal thin film on the process which fills up a heating evaporation source with $\text{ZnSX'Se}_{1-X'}$ ($0 < X' < 1$) mixed crystal, and the substrate heated by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0014] Preferably, a heating evaporation source is filled up with $\text{ZnSX'Se}_{1-X'}$ ($0.08 \leq X' \leq 0.40$) mixed crystal, and the crystal growth of the ZnSXSe_{1-X} ($0.03 \leq X \leq 0.10$) single crystal thin film is carried out on the heated substrate.

[0015] Any one material chosen from the group which other crystal-growth methods of this invention become from Metal Cd and a CdSe compound, The process which fills up a separate heating evaporation source with ZnSe combination, respectively, and by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source The process which carries out the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-W}\text{CdWSe}$ ($0 < W < 1$) single crystal thin film on the heated substrate is included, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0016] The process which fills up a heating evaporation source with $\text{Zn}_{1-W}\text{CdWSe}$ ($0 < W < 1$) mixed crystal, and by controlling the temperature and molecular-beam intensity of this heating evaporation source, the process which carries out the crystal growth of the $\text{Zn}_{1-W}\text{CdWSe}$ ($0 < W < 1$) single crystal thin film on the heated substrate is included, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0017] Preferably, the temperature of the substrate which carried out [aforementioned] heating is set up within the limits of 100 to 400 degrees C.

[0018] The manufacture method of the semiconductor device of this invention includes the process which forms a single crystal thin film using the aforementioned crystal-growth method.

[0019] The manufacture method of other semiconductor devices of this invention forms the quantum well layer which consists of a $\text{Zn}_{1-W}\text{CdWSe}$ ($0 < W < 1$) single crystal thin film using the aforementioned crystal-growth method, forms the barrier layer which consists of a ZnSXSe_{1-X} ($0 < X < 1$) single crystal thin film using the aforementioned crystal-growth method, and forms a quantum well barrier layer by it.

[0020]

[Function] It faces carrying out the crystal growth of the ZnMgSSe single crystal thin film by the MBE method, and adopts any of the combination of the raw material shown in following the (1) - (3) they are in this invention.

[0021] (1) Three kinds (the gap chosen from the group which consists of Metal Mg, a MgS compound, and a MgSe compound, one and a ZnSe compound, and a ZnS compound).

[0022] (2) The gap chosen from the group which consists of Metal Mg, a MgS compound, and a MgSe compound, one, and two kinds of ZnSSe mixed crystal.

[0023] (3) ZnMgSSe mixed crystal.

[0024] Although it was thought by the conventional MBE grown method that four kinds (Zn, Se, Mg, ZnS, or S) of raw materials were required, 1-3 kinds of raw materials are used in this invention. The separate heating evaporation source was filled up with a number near the number of the composition elements conventionally contained in the single crystal thin film which should be grown up of raw materials, and it was thought that it was necessary to adjust the molecular-beam intensity of each raw material individually. However, according to the crystal-growth method of this invention, the outstanding crystallinity is acquired even if it uses the compound of a composition element as a raw material of a molecular beam. The reason is that ZnMgSSe , and ZnSSe and ZnCdSe which are mentioned later have the property in which it can grow up to be the thin film which was excellent in crystallinity even if the ratio of the molecular-beam intensity of II group element and VI group element molecular-beam intensity was not greatly different unlike GaAs etc. this invention was completed based on such new knowledge by the invention-in-this-application person.

[0025] As a result of reducing the number of the raw materials with which each heating evaporation source of MBE equipment is filled up according to this invention, it excels in the composition repeatability of the obtained single crystal group thin film. That is, the homogeneity within a field of the grown-up single crystal thin film, the homogeneity of the direction of thickness, and the repeatability for every lot are excellent. Moreover, a VI/II ratio is fixed to 1 (value smaller than 1 when Metal Mg is used) spatially and in time for that there are few raw materials and using the II-VI group compound for many of raw materials. Consequently, the repeatability of n type or p type carrier density is improving. Although oxidization of Metal Mg poses a problem as a raw material of Mg when Metal Mg is used, the problem of such oxidization can be reduced by using a MgS compound or a MgSe compound as a raw material.

[0026] It faces carrying out the crystal growth of the ZnSSe single crystal thin film, and adopts any of the combination of the raw material shown in following (1) and (2) they are in this invention.

[0027] (1) Two kinds (a ZnSe compound and a ZnS compound).

[0028] (2) Although only ZnSSe mixed crystal was considered that three kinds (Zn, Se, ZnS) of raw materials are conventionally required, use 1-2 kinds of raw materials in this invention.

[0029] Since this invention has few raw materials than before, it excels in composition repeatability. There are few raw materials, moreover, since the II-VI group compound is used for all raw materials, it is fixed to 1 spatially in time, and the repeatability of a VI/II ratio of n type or p type carrier density improves. It faces carrying out the crystal growth of the ZnCdSe single crystal thin film, and adopts any of the combination of the raw material shown in following (1) and (2) they

are in this invention.

[0030] (1) Any one of Metal Cd or, the CdSe compounds, two kinds of ZnSe compounds.

[0031] (2) Only ZnCdSe mixed crystal.

[0032] Although it was thought that three kinds (Zn, Se, ZnS) of raw materials were conventionally required, in this invention, 1-2 kinds of raw materials are used. Since this invention has few raw materials than before, it excels in composition repeatability.

[0033]

[Example] Drawing 2 shows the outline composition of the MBE equipment used for formation of the semiconductor thin film by this invention. With the MBE equipment of drawing 2, a ZnSe compound, a CdSe compound, Metal Mg, a ZnTe compound, a ZnS compound, ZnCl₂ compound, and N₂ gas are used as a raw material. The separate heating evaporation sources 1-6 prepared in MBE equipment are filled up with raw materials other than N₂ gas. Nitrogen gas is supplied from a bomb 81, and it is used in order to generate the active nitrogen for p type doping. The active nitrogen is obtained by discharging nitrogen gas by the plasma cell 8 (for example, KOHkawa et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol.30, pp.L152-L155, 1991.). In MBE equipment, the substrate heating mechanism 9 for heating and maintaining a substrate 10 to predetermined temperature is established. Although the back pressure of MBE equipment becomes 10⁻⁸ - a 10⁻¹⁰Torr base with a vacuum pump, since nitrogen gas is introduced while performing p type doping, the degree of vacuum in MBE equipment is in the range of 1x10⁻⁵Torr to 1x10⁻⁸Torr.

[0034] Growth of a ZnSe single crystal thin film is taken for an example for simplification, and the fundamental mechanism of the crystal growth by this invention is explained first.

[0035] By the crystal-growth method of this invention, a ZnSe single crystal thin film is grown up by using a ZnSe compound as a raw material. For this reason, the ratio (JSe/JZn; Flux Ratio) of the molecular-beam intensity (Zn atomic number which flies to 21cm in JZn; 1 second) of Zn, and the molecular-beam intensity (Se atomic number which flies to 21cm in JSe; 1 second) of Se is fixed to 1. On the other hand, if a separate heating evaporation source is filled up with Metal Zn and Metal Se and it enables it to adjust the intensity of each molecular beam arbitrarily, the ratio (JSe/JZn) of the molecular-beam intensity of Zn and the molecular-beam intensity of Se may be set as any value.

[0036] the case where drawing 9 fills up a separate heating evaporation source with Metal Zn and Metal Se — setting — the crystallinity of a thin film — a ratio — it is shown how it changes to JSe/JZn and substrate temperature the graph of drawing 9 — KMenda et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol.26 and L — it is reported to 1326 and 1987

[0037] Setting to drawing 9, O mark is Reflection. High-Energy Electron Expressing the conditions from which a Diffraction (RHEED) pattern is set to c (2x2), - mark expresses the conditions from which a RHEED pattern is set to (1x2). In Fields I and III, a RHEED pattern becomes streak-like, and in Field II, although a RHEED pattern becomes streak-like in early stages of growth, if growth is continued, it will serve as SUPOTTI. SUPOTTI or the pattern of V characters means that irregularity is shown in the front face under growth. The molecular-beam intensity ratio shows that a RHEED pattern [SUPOTTI / c / (2x2)] is obtained from the substrate temperature of 150 degrees C in a 320-degree C field by 1. In such a field, only the front face it was ruined in respect of VI group stabilization is obtained. Device structures, such as laser structure, need a flat thin film with a single crystal. Moreover, growth in the low state is [the viewpoint which makes the resistivity of P type low to substrate temperature] relatively desirable (R. Park, Journal of Vacuum Science and Technology A Vol.10, pp.701-704, 1992).

[0038] The above thing shows that growth on the conditions of Field I is desirable. In order to realize growth on the conditions of Field I, moreover, it is necessary to set up a ratio (JSe/JZn) more greatly than 1 and to make substrate temperature into within the limits from 200 degrees C to 400 degrees C. If based on the graph of drawing 9, it will be predicted that it is not desirable to grow up a ZnSe single crystal thin film by using a ZnSe compound as a raw material. It is because molecular-beam intensity-ratio JSe/JZn will be fixed to 1 when using a ZnSe compound as a raw material. Setting an intensity ratio as a range which fills up a separate heating evaporation source with the raw material of a thin film for every composition element, and adjusted and described each molecular-beam intensity above under such prediction conventionally has been performed. However, according to the experiment of this invention person, even when a ZnSe compound is used, it turns out that a streak (1 [2x]) RHEED pattern is observed, and a flat crystal growth is realized in respect of VI group stabilization. Drawing 10 shows the outline of the experimental result. Thus, when a ZnSe compound was used, in spite of having fixed molecular-beam intensity-ratio JSe/JZn to 1, the streak (1 [2x]) RHEED pattern was observed at 100 degrees C from the substrate temperature of 150 degrees C. In addition, the growth temperature of the method of this invention made it clear that the range of 100 to 400 degrees C by which SUPOTTI or the pattern of V characters is not observed was also suitable from the experiment.

[0039] The experimental result shifted was obtained from the conventional prediction why, or the reason is considered as follows. However, the growth mechanism by this invention was not necessarily still solved.

[0040] 196 degrees C which is near the temperature usually used in the conventional method — the molecular-beam component from Metal Se — Se₆:Se₅:Se₇:Se₂:Se₈ = 1:0.66:0.28:0.11:0.04 — it consists of ratios this — for example, — H.Cheng et al. Journal of Vacuum Science Technology B It is reported to Vol.8, pp.181-186, and 1990.

[0041] However, when the polycrystal compound AB containing VI group element B is used as a raw material of MBE, this compound is sublimated as shown in a lower formula, and forms a molecular beam.

[0042]

AB → A + 1 / 2B₂ (1) Here They are A=Zn, Cd, Mg and Hg (II group element), B=S, and Se and Te (VI group element). This is reported to for example, T.Yao, Researches of the Electrotechnical Laboratory No.854, 1985, and p.23. Therefore, according to the crystal-growth method of this invention, VI group element serves as a diatomic molecule. Since the molecule of VI group element used by this invention is a small molecule as compared with the molecule of the conventional molecular beam, reactivity increases. Therefore, a molecular-beam intensity ratio is considered that Se stabilization side was observed also for 1 like drawing 10.

[0043] If the temperature of the heating evaporation source for Metals Se is raised to 600 degrees C when Metal Se is used for a raw material, a molecular-beam component will be set to Se₅, Se₂, Se₆, Se₇, and Se₃ at many order (186 for example, H.Cheng et al. Journal of Vacuum Science Technology B Vol. 8, pp.181- 1990). However, by the time Se₂ becomes a

principal component like [at the time of using a ZnSe compound for a raw material], it will not result. Although low temperature-ization of the growth temperature to 100 degrees C was attained when Metal Zn and Metal S made the heating evaporation source the elevated temperature and ZnSe was grown up (for example, M. Ohishi et al. Journal of Crystal Growth Vol.117, pp.125-128, 1992.), by the method of this invention which uses a compound as a raw material, the further low temperature-ization to about 50 degrees C was attained. The service temperature of a compound polycrystal is high hundreds degrees compared with a metal raw material, and, as for VI group element moreover contained in a molecular beam, it is considered to be a reason that a diatomic molecule is a principal component.

[0044] Since composition and carrier density of a single crystal semiconductor thin film are sensitive to change of molecular-beam intensity, if at least one molecular-beam intensity is changed among two or more evaporation sources, composition will change corresponding to the change. By change of the ratio (VI/II ratio) of the molecular-beam intensity of S and Se which are furthermore VI group element, and the molecular-beam intensity of Zn and Mg which are II group element, the incorporation of donor nature or an acceptor nature impurity element is influenced, and has the trouble that carrier density will change. For this reason, composition and the repeatability of carrier density improve, so that it is fine, the yield is improved, and the number of evaporation sources can reduce a device manufacturing cost.

[0045] By the conventional method, since many heating evaporation sources were required, MBE equipment also had the trouble of having become huge and becoming high cost. If the number of heating evaporation sources can be reduced, it can respond with simple and small MBE equipment, and it will become possible to lower a manufacturing cost further.

[0046] Hereafter, the example of the crystal-growth method of a ZnMgSSe single crystal thin film, a ZnSSe single crystal thin film, and a ZnCdSe single crystal thin film is described in detail. In the following examples, each single crystal thin film was grown up on the GaAs (100) substrate using the MBE equipment of drawing 2. Typical substrate temperature at the time of a crystal growth was made into 280 degrees C.

[0047] (Example 1) The n type ZnMgSSe single crystal thin film was grown up by using a ZnSe compound, a ZnS compound, and Metal Mg as a raw material. The chlorine from ZnCl₂ raw material was used for n type dopant (for example, Kohkawa et al. Journal of Applied Physics Vol.62, pp.3216-3221, 1987.).

[0048] Drawing 3 shows the photoluminescence (PL) spectrum measured from the n type ZnMgSSe single crystal thin film obtained in this way. Measurement was performed by 12K. In PL measurement by 12K, band edge luminescence strong against 420nm was observed. The origin of luminescence is considered to be exciton luminescence (I₂) bound to the neutral chlorine donor. The bandgap energy of a ZnMgSSe thin film shown in drawing 3 is 2.95eV in 12K, and is about 2.85eV at a room temperature. In addition, this application specification shall define the bandgap energy of ZnMgSSe mixed crystal by the photon energy of band edge luminescence.

[0049] The composition which the lattice constant's of a Zn₁-YMgYSZSe₁-Z thin film corresponded with the lattice constant of GaAs, and was searched for from Okuyama's and others graph (H. drawing 1 and drawing 3 of Okuyama et al. Journal of Crystal Growth Vol.117, pp.139-143, and inside (1992)) is Y= 0.07 and Z= 0.18. In order to obtain the Zn₁-YMgYSZSe₁-Z thin film of this composition at the growth temperature of 280 degrees C, molecular-beam intensity was set to P(ZnSe) = 1.75x10⁻⁶Torr, P(ZnS) = 9.0x10⁻⁷Torr, and P(Mg) = 2.5x10⁻⁸Torr. This molecular-beam intensity is the value measured with the flux gage. During growth of a ZnMgSSe thin film, the temperature of an evaporation source was controlled so that each molecular-beam intensity became fixed. On condition that this example, the growth rates of a ZnMgSSe thin film were 0.63 micrometer/h.

[0050] (2x1) and c (2 x2) were intermingled, and the RHEED pattern under growth was presenting the streak more beautiful than the early stages of growth to the last of thickness growth of 1 micrometer. Streak RHEED shows surface flat nature and a thin film proves that the mirror plane was presented. Growth temperature was possible for the ZnMgSSe thin film of a single crystal in 100 to 400 degrees C. Moreover, in the low substrate, the growth rate needed to be lowered compared with the case of high substrate temperature.

[0051] (Example 2) In this example, the Zn₁-YMgYSZSe₁-Z single crystal thin film was grown up by using a ZnSe compound, a ZnS compound, and a MgS compound as a raw material.

[0052] Although the lattice constant of the obtained Zn₁-YMgYSZSe₁-Z single crystal thin film was large 0.12% to GaAs, the full width at half maximum (full width at half maximum) of crystallinity in a 2 crystal X-ray diffraction method was as good as 64 seconds. The band gap of a single crystal thin film was 2.98eV in 12K. The composition was Y= 0.10 and Z= 0.20. The molecular-beam intensity for acquiring this composition at the growth temperature of 280 degrees C was P(ZnSe) = 1.25x10⁻⁶Torr, P(ZnS) = 9.4x10⁻⁷Torr, and P(MgS) = 2.8x10⁻⁸Torr, and the growth rate was 0.40 micrometer/h.

[0053] The RHEED pattern under growth was a beautiful streak pattern with which (2x1) and c (2 x2) were intermingled. The thin film front face was presenting the mirror plane. Moreover, the service temperature (1240 degrees C) of the MgS raw material for obtaining the above-mentioned molecular-beam intensity is about 1000-degree-C elevated temperature compared with the service temperature (250 degrees C) of Metal Mg. For this reason, if the temperature of a heating evaporation source is changed, molecular-beam intensity will also follow in footsteps quickly, and it will change. Therefore, by changing both the molecular-beam intensity of ZnS and MgS, it becomes possible to realize Grin structure where the band gap was changed gradually, making GaAs carry out grid adjustment.

[0054] When using the metal Mg which is easy to oxidize, scaling of Metal Mg occurs with the moisture which remained also in the vacuum, and problems, like a molecular beam becomes is hard to be acquired may arise. However, in order to use a MgS compound instead of Metal Mg in the case of this example, there is such no problem.

[0055] (Example 3) In this example, the Zn₁-YMgYSZSe₁-Z single crystal thin film was grown up by using a ZnSe compound, a ZnS compound, and a MgS compound as a raw material.

[0056] In accordance with the lattice constant of GaAs, the crystallinity of the lattice constant of the obtained Zn₁-YMgYSZSe₁-Z single crystal thin film was also good. Bandgap energy was 2.96eV in 12K. Composition of a thin film was Y= 0.08 and Z= 0.19. The molecular-beam intensity for acquiring this composition at the growth temperature of 280 degrees C was P(ZnSe) = 1.55x10⁻⁶Torr, P(ZnS) = 9.0x10⁻⁷Torr, and P(MgSe) = 2.5x10⁻⁸Torr, and the growth rate was 0.50 micrometer/h.

[0057] The RHEED pattern under growth was a beautiful streak pattern with which (2x1) and c (2 x2) were intermingled. The thin film front face was presenting the mirror plane.

[0058] Since the service temperature (1100 degrees C) of a MgS raw material is about 850-degree-C elevated temperature compared with the service temperature (250 degrees C) of Metal Mg, if the temperature of a heating evaporation source is changed, molecular-beam intensity will also follow in footsteps quickly, and it will change. Therefore, bandgap energy becomes producible [the Grin structure of changing gradually], making GaAs carry out grid adjustment by changing both the molecular-beam intensity of ZnS and MgSe.

[0059] Composition Y in a $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ single crystal thin film was able to be enlarged by strengthening molecular-beam intensity about Mg of the gap chosen from the group which consists of Metal Mg, a MgS compound, and a MgSe compound, or the origin. In addition, composition Z was able to be enlarged by strengthening molecular-beam intensity of ZnS. Therefore, composition of Mg and S was able to be changed in $0 < Y < 1$ and $0 < Z < 1$.

[0060] Moreover, each molecular-beam intensity was able to be made regularly by fixing the temperature of each heating evaporation source which paid each raw material of a ZnS compound, Metal Mg, a MgS compound, and a MgSe compound. However, in constant temperature, since molecular-beam intensity did not become fixed, the temperature of the heating evaporation source which put in ZnSe kept molecular-beam intensity constant by raising the temperature of a heating evaporation source with 0.01-degree-C inclination for /.

[0061] (Example 4) In this example, the $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ single crystal thin film was grown up by using Metal Mg and $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ ($\text{X'}=0.50$) mixed crystal as a raw material.

[0062] In accordance with GaAs, crystallinity of the lattice constant was also good. And the band gap was 2.94eV in 12K. The composition is $Y = 0.065$ and $Z = 0.17$. The molecular-beam intensity for acquiring this composition at the growth temperature of 280 degrees C is $P(\text{ZnSSe}) = 2.50 \times 10^{-6} \text{ Torr}$. It was $P(\text{Mg}) = 2.3 \times 10^{-8} \text{ Torr}$, and the growth rate was 0.55 micrometer/h. The RHEED pattern under growth was a beautiful streak in mixture of (2x1) and c (2 x2). The thin film front face was presenting the mirror plane. Composition Y of the $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ single crystal thin film obtained is dependent on growth temperature and molecular-beam intensity-ratio $P(\text{Mg})/(P(\text{ZnSSe}) + P(\text{Mg}))$. Therefore, although it is hard to specify generally, in order to enlarge composition Y, it becomes possible by adopting high growth temperature or the aforementioned big molecular-beam intensity ratio. What is necessary is to set up growth temperature low or just to make the aforementioned molecular-beam intensity ratio small, in order to make composition Y small. Composition Z of the $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ single crystal thin film furthermore obtained is dependent on composition X' of growth temperature and an $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ mixed-crystal raw material. Therefore, although it is hard to specify generally, in order to enlarge composition Z, it becomes possible when low growth temperature or composition X' uses a big mixed-crystal raw material. What is necessary is to set up growth temperature highly or just to make raw material composition X' small, in order to make composition Z small. Thus, by changing composition X' of growth temperature, a molecular-beam intensity ratio, and a mixed-crystal raw material, the composition Y and Z of the $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ single crystal thin film obtained can control the range of $0 < Y < 1$ and $0 < Z < 1$.

[0063] Moreover, growth of a $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ single crystal thin film is possible by transposing the metal Mg raw material of the aforementioned example to a MgS compound or a MgSe compound, and combining with an $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ ($0 < \text{X'} < 1$) mixed-crystal raw material. Composition Y and Z can be controlled in $0 < Y < 1$ and $0 < Z < 1$ by changing composition X' of growth temperature, a molecular-beam intensity ratio, and a mixed-crystal raw material.

[0064] (Example 5) In this example, a $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ ($0 < Y < 1$ and $0 < Z < 1$) single crystal thin film is producible by using $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgY'SZ'Se}_{1-\text{Z'}}$ ($0 < \text{Y'} < 1$ and $0 < \text{Z'} < 1$) mixed crystal as a raw material.

[0065] although it is hard to specify composition Y and Z generally in order to be dependent on substrate temperature — $Y > Y'$ and $Z < Z'$ — it becomes a relation In the range of 400 degrees C, the attachment coefficient of that the attachment coefficient of Mg is high compared with Zn and S is because it is small compared with Se from the substrate temperature of 100 degrees C. It grew up on the substrate heated from 200 degrees C to 350 degrees C, using $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgY'SZ'Se}_{1-\text{Z'}}$ ($0.02 \leq Y' < 0.08$ and $0.30 \leq Z' < 0.60$) mixed crystal as a raw material. Although it is hard to specify composition of a $\text{Zn}_{1-\text{Y}}\text{MgYSZSe}_{1-\text{Z}}$ single crystal thin film generally in order to be dependent on substrate temperature, it becomes the range of $0.05 \leq Y < 0.15$ and $0.10 \leq Z < 0.25$. The ZnMgSSe thin film of this composition has the band gap of 77K in the range of 2.85 to 3.10eV, and the reduction in resistance is possible for it by impurity addition. The lattice constant of the film furthermore obtained becomes what excelled [ZnSe / GaAs or] also in crystallinity soon. Therefore, the ZnMgSSe thin film of this composition is very important as a device component. And since a ZnMgSSe mixed-crystal thin film is producible in this invention with one raw material, it is a method with repeatability very simple high again.

[0066] (Example 6) In this example, the additive-free ZnSSe single crystal thin film was grown up using the ZnSe compound and the ZnS compound. Drawing 4 is the photoluminescence (PL) spectrum measured from the additive-free ZnSSe single crystal thin film. In PL measurement by 12K, I2 luminescence is observed by 436.5nm at free exciton luminescence (EX) and 437.3nm. That EX luminescence is dominant means that the ZnSe compound and ZnS compound which are a raw material are a high grade in the obtained ZnSSe thin film and the row.

[0067] Composition of the obtained $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ thin film is $X = 0.065$, and the molecular-beam intensity of one growth condition for acquiring this composition is $P(\text{ZnSe}) = 1.75 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ and $P(\text{ZnS}) = 3.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ at the substrate temperature of 280 degrees C. Composition X is substrate temperature and a molecular-beam intensity ratio. It is dependent on $P(\text{ZnS})/(P(\text{ZnSe}) + P(\text{ZnS}))$. Composition X will become small if substrate temperature becomes high. Moreover, composition X will become large if the aforementioned molecular-beam intensity ratio becomes large. That is, it is necessary to make P (ZnS) of the aforementioned molecular-beam on-the-strength example smaller than 280 degrees C at low growth temperature. By doping chlorine or nitrogen to ZnSSe under growth, n type or p type conduction is controllable.

[0068] (Example 7) In this example, the $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ ($0 < \text{X'} < 1$) single crystal thin film was grown up, using $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ ($0 < \text{X'} < 1$) mixed crystal as a raw material.

[0069] although it is hard to specify composition X generally in order to be dependent on substrate temperature — $X < X'$ — it becomes a relation In the range of 400 degrees C, the attachment coefficient of S is because it is small compared with Se from the substrate temperature of 100 degrees C.

[0070] In this example, $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ ($0.08 \leq X' < 0.40$) mixed crystal is used as a raw material. (Example 8) And grew up the $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ single crystal thin film on the substrate heated from 200 degrees C to 350 degrees C by molecular-beam on-the-strength $P(\text{ZnSSe}) = 2.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$. Although it was hard to specify composition of the obtained $\text{ZnSX'Se}_{1-\text{X'}}$ single

crystal thin film generally in order to be dependent on substrate temperature, it became the range of $0.03 \leq X \leq 0.10$ in this example. Since the lattice constant of the ZnSSe thin film which has this composition has near and the outstanding crystallinity in the lattice constant of GaAs, it is very important as a device component. According to this example, since a ZnSS mixed-crystal thin film is producible from one raw material, repeatability is highly simple very much again.

[0071] (Example 9) In this example, a ZnMgSSe clad layer (thickness : 1 micrometer), the ZnSS light-guide layer (thickness : 0.1 micrometers), the ZnCdSe barrier layer (thickness : about 20nm or less), the ZnSSe light-guide layer (thickness : 0.1 micrometers), and the ZnMgSSe clad layer (thickness : 1 micrometer) were grown up continuously, and laser structure was formed.

[0072] Although the ZnSSe thin film and ZnMgSS thin film which were obtained are carrying out grid adjustment at the GaAs substrate, rather than GaAs, a ZnCdSe barrier layer has a large lattice constant, and has not carried out grid adjustment at a GaAs substrate. The thickness of a ZnCdSe thin film is thinly set as the grade by which a defect is not introduced into a ZnCdSe thin film. Although it is hard to specify the thickness of the Zn₁-WCdWSe thin film into which a defect does not go generally depending on composition W, it is about 20nm or less.

[0073] The room temperature band gap (E_g) of composition W and a ZnCdSe thin film is prescribed by the lower formula.

[0074]

$E_g(W) / [\text{electron-volt}] = 2.635 - 1.235W + 0.30W^2 - (1.07 + W)(0.04 + W) / (7.22 - W) / (14.89 + W)$ (2) The value of E_g is made equal to the energy of laser oscillation wavelength. By the formula (2), the thickness of a ZnCdSe thin film is assumed to be 5nm or more, and the blue shift of the laser oscillation by the quantum effect is not taken into consideration. It depends for composition W on the intensity ratio of Cd related molecular beam and the molecular beam of a ZnSe compound like drawing 5. In this example, it grew up by fixing the molecular-beam intensity of ZnSe to $P(\text{ZnSe}) = 1.75 \times 10^{-6}$ Torr, and fixing substrate temperature to 280 degrees C, respectively.

[0075] When Metal Cd and a ZnSe compound are used, as for composition W, a molecular-beam intensity ratio changes linearly in the field of $P(\text{Cd}) / (P(\text{Cd}) + P(\text{ZnSe})) \leq 0.2$. However, since the competition to which it is going to locate a molecular-beam intensity ratio in II group site in 0.2 or more fields takes place between Cd and Zn, composition W shows a saturation inclination. Therefore, according to the method of this example, when obtaining the ZnCdSe thin film which has composition of the $W = 0.2$ neighborhood, even if it changes the molecular-beam intensity of each heating evaporation source, a ZnCdSe thin film with sufficient composition repeatability is obtained.

[0076] When a CdSe compound and a ZnSe compound are used, in arbitrary molecular-beam intensity-ratio $P(\text{CdSe}) / (P(\text{CdSe}) + P(\text{ZnSe}))$, composition W changes linearly. Since Se is fully supplied with the CdSe raw material, competition does not take place between Cd and Zn and composition W does not show a saturation inclination. If the method of this example is used, the composition W of a ZnCdSe thin film is freely controllable by the aforementioned molecular-beam intensity ratio. Moreover, the burst which takes place by opening and closing of a cell shutter stabilizes the molecular-beam intensity from a CdSe compound within 1 minute small with about 1% to stable intensity like drawing 6. Therefore, it is suitable for producing the multiplex quantum well (MQW) structure which introduces two or more ZnCdSe thin films of the same composition into a barrier layer.

[0077] Furthermore, when Zn₁-W'CdW'Se ($0 < W' < 1$) mixed crystal was used as a raw material, the Zn₁-WCdWSe ($0 < W < 1$) single crystal thin film has been ~~made~~ in 400 degrees C from the substrate temperature of 100 degrees C. Composition W showed the value almost equal to the value of composition W'.

[0078] Drawing 7 shows the doping condition dependency of the carrier density in the n type ZnSXSe_{1-X} ($0.05 < X < 0.08$) single crystal thin film which used Metal Zn, Metal Se, and the ZnS compound as the raw material, and produced them, and the n type Zn₁-YMgYSZSe_{1-Z} ($0.05 < Y < 0.08$ and $0.13 < Z < 0.20$) single crystal thin film which used Metal Zn, Metal Se, Metal Mg, and the ZnS compound as the raw material, and produced them. Here, doping conditions mean the temperature (TCI) of the evaporation source with which ZnCl₂ was filled up.

[0079] On the other hand, drawing 8 shows the doping condition dependency of the carrier density in the n type ZnSXSe_{1-X} ($0.05 < X < 0.08$) single crystal thin film which used the ZnSe compound and the ZnS compound as the raw material, and produced them, and the n type Zn₁-YMgYSZSe_{1-Z} ($0.05 < Y < 0.08$ and $0.15 < Z < 0.18$) single crystal thin film which used the ZnS crystal, Metal Mg, and the ZnS crystal as the raw material, and produced them.

[0080] Compared with the thin film of drawing 7, the variation in the carrier density of the thin film of drawing 8 is understood that it is small and repeatability is high.

[0081] Moreover, although the stacking fault suited -0.2 to $+0.2\%$ of range in the case of the thin film of drawing 7, in the case of the thin film of drawing 8, the stacking fault suited -0.12 to $+0.12\%$ of range. That the variation in a lattice constant is small shows that the variation in composition is small. According to the crystal-growth method of this invention, since variation in composition was made small, it became clear that a lattice constant and the repeatability of carrier density are very high. However, the width of face of gap of composition by change of molecular-beam intensity changes with MBE equipment. Therefore, although the grade of the improvement cannot generally be specified, if it is the same equipment, it is expectable by using the crystal-growth method of this invention that repeatability improves rather than the conventional method.

[0082] Although this example attached and described only the n-type semiconductor which doped Cl, it is distinct that the repeatability of carrier density improves about other donor nature impurities, such as Ga, In, aluminum, Br, and I. Moreover, it is distinct that the repeatability of carrier density improves also in the p type semiconductor by the acceptor nature impurity addition by N, As, and P.

[0083] (Example 10) Next, how to manufacture semiconductor laser using the crystal-growth method by this invention is explained, referring to drawing 11. Drawing 11 uses the ZnMgSSe single crystal thin film, the ZnSSe single crystal thin film, and the ZnCdSe single crystal thin film for the clad layer, light-guide layer, and barrier layer of a semiconductor laser element, respectively.

[0084] In this example, MBE equipment similar to the MBE equipment shown in drawing 2 was used. According to the conventional method, the raw materials to be used were Metal Zn, Metal Se, Metal Cd, Metal Mg, Metal Te, a ZnS crystal, nitrogen gas, and a zinc chloride (ZnCl₂) (for example, S.Itoh et al. Japan Journal of Applied Physics Vol.32, pp.L1530-L1532, 1993.). Thus, eight kinds of raw materials are required of the conventional method. However, according to the

method of this example, it ends with several kinds of raw materials so that clearly from drawing 2, n type and p type carrier density are controlled by Cl doping by ZnCl_2 , and N doping by nitrogen plasma, respectively.

[0085] First, it is an n type GaAs:Si buffer layer (0.45 micrometers of thickness) on the n type GaAs substrate 11. Nd-Na= $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 12, an n type ZnSe:Cl contact layer (30nm of thickness) Nd-Na= $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 13, an n type ZnMgSSe:Cl clad layer (0.8 micrometers of thickness) Nd-Na= $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 14, an n type ZnSSe:Cl light-guide layer (85nm of thickness) Nd-Na= $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 15, a quantum well barrier layer (Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se quantum well layer (well width of face of 2.4nm)) Four layers, the ZnSSe barrier layer (width of face of 3.4nm, three layers) 16, a p type ZnSS:N light-guide layer (85nm of thickness) Na-Nd= $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 17, a p type ZnMgSS:N clad layer (0.8 micrometers of thickness) Na-Nd= $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 18, a p type ZnSe:N contact layer (40nm of thickness) Na-Nd= $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 19, a p type ZnS:N/ZnTe:N superlattice contact layer (2nm of each thickness) 20 periods, Na-Nd= $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 20, and the p type ZnTe:N contact layer (37nm of thickness, Na-Nd= $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) 21 are grown epitaxially one by one. Preferably, these epitaxial growth is continuously performed within the system with which the MBE equipment for growing up a GaAs buffer layer and the MBE equipment into which an II-VI group semiconductor layer is grown up were connected by the vacuum tube.

[0086] In this example, the following raw materials were used as a raw material of each semiconductor layer. That is, the raw material of a ZnSe layer is a ZnSe polycrystal compound. The raw materials of a ZnMgSSe layer are a ZnSe polycrystal compound, a ZnS polycrystal compound, and Metal Mg. The raw materials of a ZnSSe layer are a ZnSe polycrystal compound and a ZnS polycrystal compound. The raw materials of a ZnCdSe layer are a ZnSe polycrystal compound and a CdS polycrystal compound.

[0087] In this way, the ZnMgSSe thin film and ZnSSe thin film which were formed are carrying out grid adjustment at the GaAs substrate 1. The band gap of a ZnMgSSe thin film is 2.83eV at a room temperature.

[0088] Next, p type contact layers 19-21 are *****ed in the shape of a stripe with a photolithography technology. After the crevice formed by etching is filled up with an insulator. The vacuum evaporation of the Au electrode 22 is carried out. The In electrode 23 is formed in the rear face of a substrate 21. In this way, electrode stripe type semiconductor laser is obtained. The resonator of semiconductor laser is formed of a cleavage.

[0089] When the voltage of about 13 V was impressed in the shape of a pulse between the Au electrodes 22 of semiconductor laser and the In electrodes 23 which are shown in drawing 11, about 88mA current was able to flow and the laser beam which is the wavelength of about 518nm was able to be obtained. Measurement temperature is a room temperature. The optical output exceeded 100mW in respect of one end like drawing 12. Although the crystallinity of a ZnMgSSe clad layer, a ZnSSe light-guide layer, and a ZnCdSe barrier layer appears in laser oscillation enough and a certain thing is required, it sets to the method of this invention. It turns out that the crystallinity is acquired. Moreover, although some same structures were produced, threshold current shows the almost same value and is checking that repeatability is high. In addition, Cd composition of a barrier layer is W= 0.35. Laser oscillation is carried out by 518nm of short wavelength from the wavelength of 555nm expected from a formula (2). The reason has well layer thickness very as thin as 2.4nm, and is because the blue shift by the quantum effect arose.

[0090] In this example, although a ZnSe compound, the ZnTe compound, the ZnS compound, the CdSe compound, and Metal Mg were used as a main raw material, this invention is not limited to these raw materials. Namely, even if a ZnMgSSe single crystal thin film uses three kinds, any one of a MgS compound or the MgSe compounds, a ZnSe compound, and a ZnS compound, as a raw material or only ZnMgSSe mixed crystal is used for it as a raw material by using two kinds, any one and ZnSSe mixed crystal of Metal Mg, a MgS compound, or a MgSe compound, as a raw material, it can grow with sufficient repeatability. Even if a ZnSSe compound is used for a ZnSSe single crystal thin film as a raw material, it can grow with sufficient repeatability. Even if only a ZnCdSe compound is used for a ZnCdSe single crystal thin film as a raw material by using Metal Cd and a ZnSe compound as a raw material, it can grow with sufficient repeatability.

[0091] [Effect of the Invention] As mentioned above, this invention makes it possible to realize a crystal growth for a ZnMgSSe single crystal thin film, a ZnSSe single crystal thin film, and a ZnCdSe single crystal thin film by high composition repeatability, high carrier density repeatability, and the low cost, and its repeatability is good and it supplies the device which consists of such material to a low cost.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The structure section view ** type view of conventional MBE equipment.

[Drawing 2] The structure section view ** type view of the MBE equipment used by this invention.

[Drawing 3] The graph which shows PL spectrum of the Cl doped ZnMgSSe thin film in 12K.

[Drawing 4] The graph which shows PL spectrum of the additive-free ZnSSe thin film in 12K.

[Drawing 5] Composition W and the molecular-beam intensity ratio $(P(\text{Cd}) / (P(\text{Cd}) + P(\text{ZnS})))$ and $(P(\text{CdSe}) / (P(\text{CdSe}) + P(\text{ZnSe})))$ of a Zn_{1-x}W_xCdWSe thin film

[Drawing 6] Drawing showing change of the CdSe molecular-beam intensity by shutter opening and closing.

[Drawing 7] The graph which shows the doping condition dependency of the carrier density of the n type ZnSSe thin film (white round head) produced by the conventional method, and an n type ZnMgSSe thin film (black dot).

[Drawing 8] The graph which shows the doping condition dependency of the carrier density of the n type ZnSSe thin film (white round head) produced by the method of this invention, and an n type ZnMgSSe thin film (black dot).

[Drawing 9] The graph which shows the dependency over the molecular-beam intensity ratio $(J_{\text{Se}}/J_{\text{Zn}})$ and substrate temperature of a RHEED pattern which were obtained from the ZnSe thin film front face under growth by the conventional method.

[Drawing 10] Drawing showing the substrate temperature dependence of the RHEED pattern obtained from the ZnSe thin film front face under growth by the method of this invention.

[Drawing 11] The structure section view of semiconductor laser which manufactured using the method of this invention.

[Drawing 12] The graph which shows the optical output-current characteristic of the semiconductor laser of drawing 11.

[Description of Notations]

1-6 Heating evaporation source

8 Plasma Cell

9 Substrate Heating Mechanism

10 Substrate

11 N Type GaAs Substrate

12 N Type GaAs:Si Buffer Layer

13 N Type ZnSe:Cl Contact Layer

14 N Type ZnMgSSe:Cl Clad Layer

15 N Type ZnSSe:Cl Light-Guide Layer

16 Quantum Well Barrier Layer

17 P Type ZnSSe:N Light-Guide Layer

18 P Type ZnMgSSe:N Clad Layer

19 P Type ZnSe:N Contact Layer

20 P Type ZnSe:N/ZnTe:N Superlattice Contact Layer

21 P Type ZnTe:N Contact Layer

81 Nitrogen Gas HOMBE

[Translation done.]

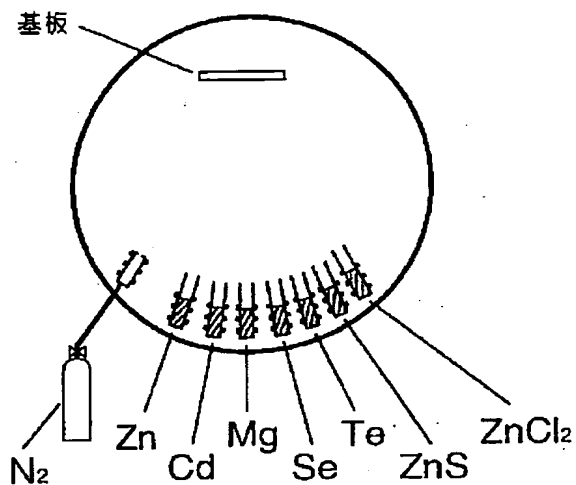
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

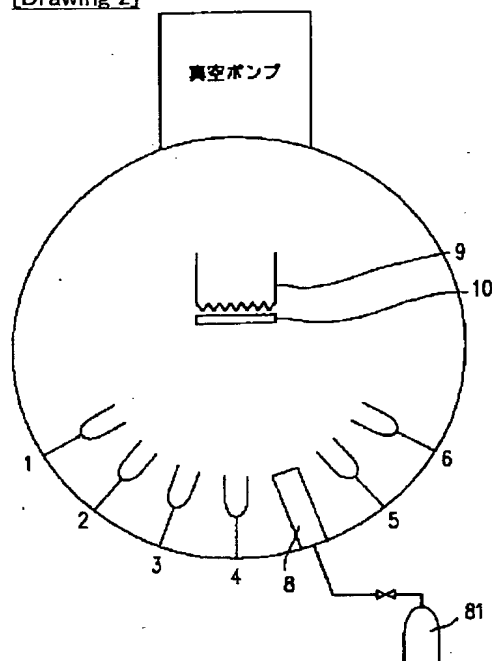
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

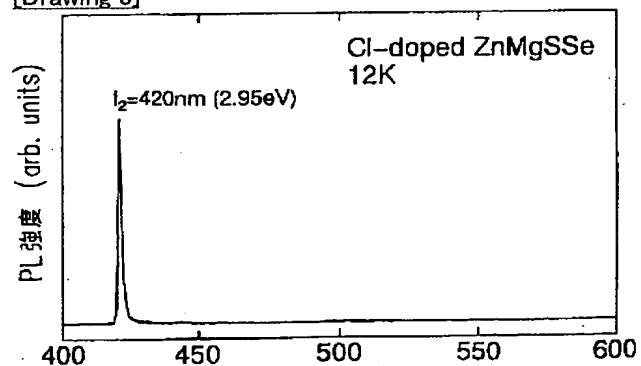
[Drawing 1]



[Drawing 2]

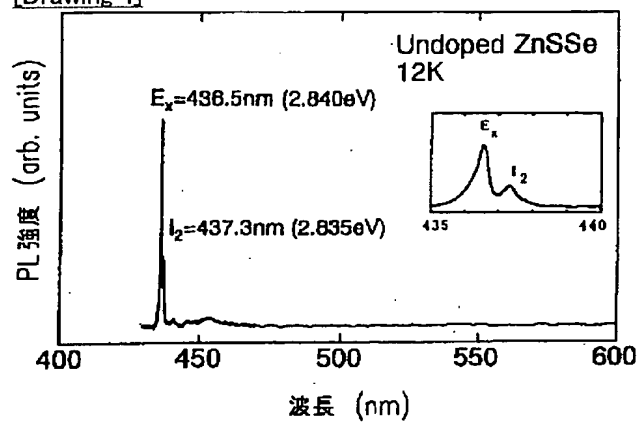


[Drawing 3]

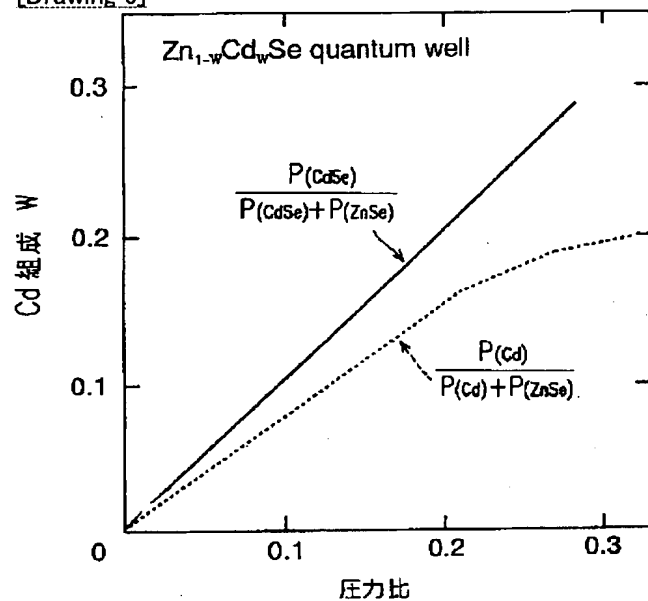


波長 (nm)

[Drawing 4]

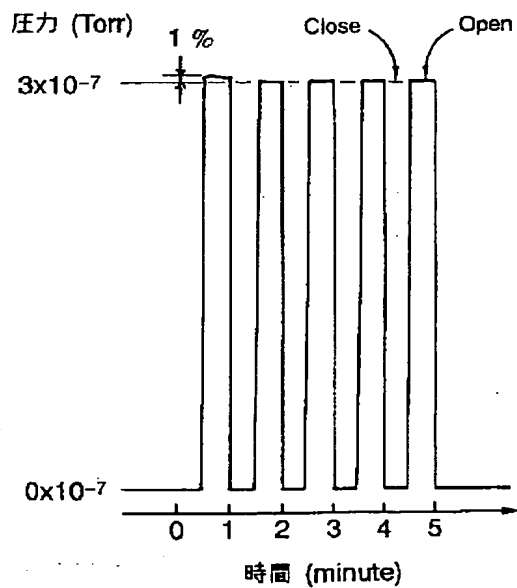


[Drawing 5]

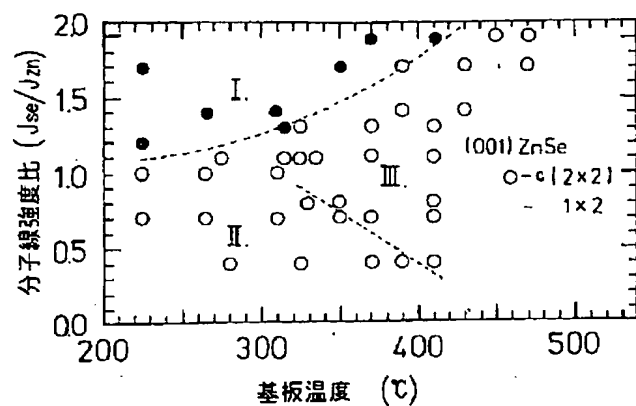


[Drawing 6]

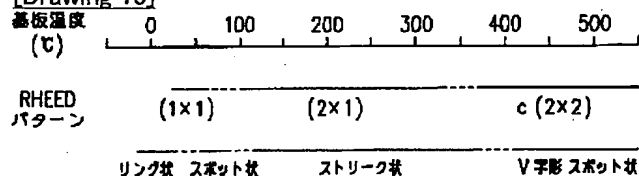
CdSe



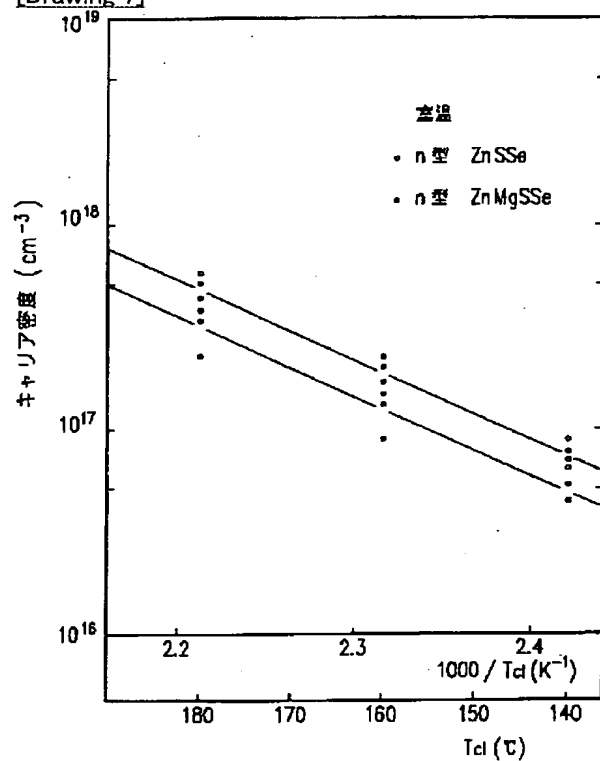
[Drawing 9]



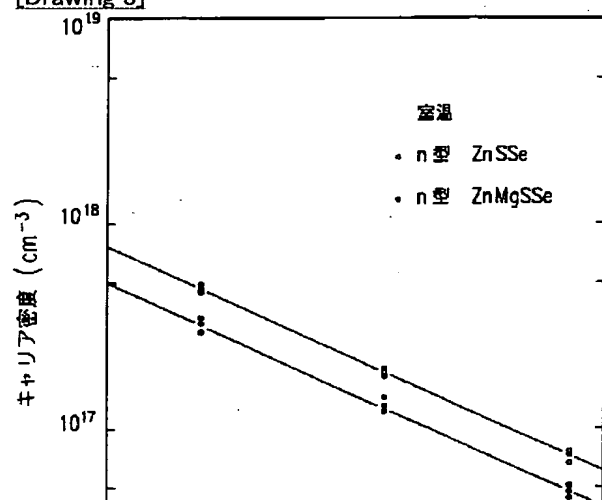
[Drawing 10]

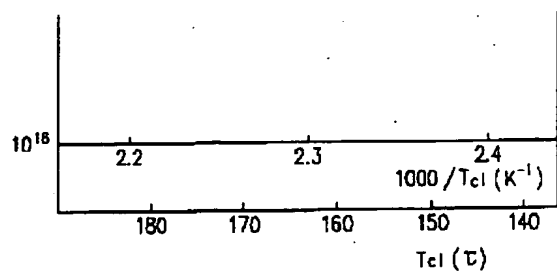


[Drawing 7]

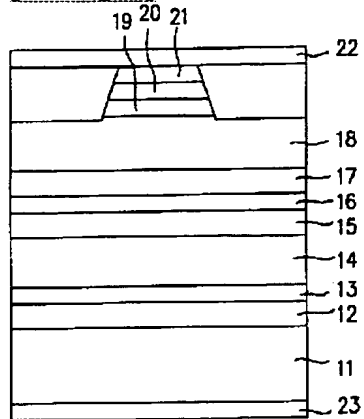


[Drawing 8]

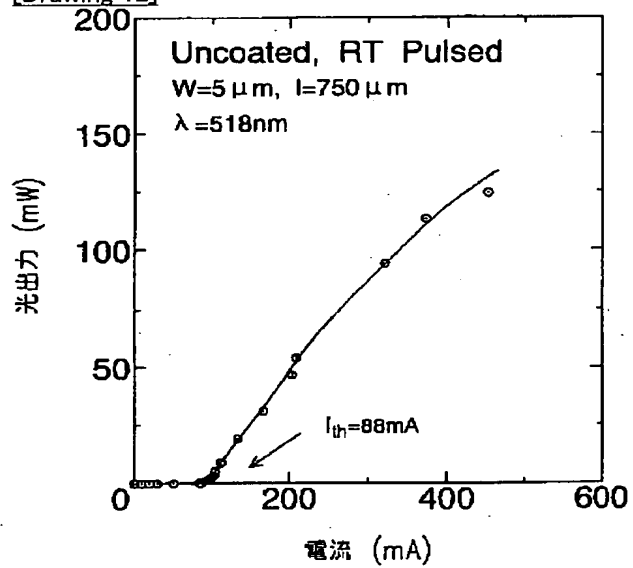




[Drawing 11]



[Drawing 12]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-8274

(43) 公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/363

9545-4M

C 3 0 B 25/16

H 0 1 L 21/203

M 9545-4M

29/06

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-317244

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

(22) 出願日 平成6年(1994)12月20日

大阪府門真市大字門真1006番地

(31) 優先権主張番号 特願平5-330919

(72) 発明者 大川 和宏

(32) 優先日 平5(1993)12月27日

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 三露 常男

(31) 優先権主張番号 特願平6-78329

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(32) 優先日 平6(1994)4月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

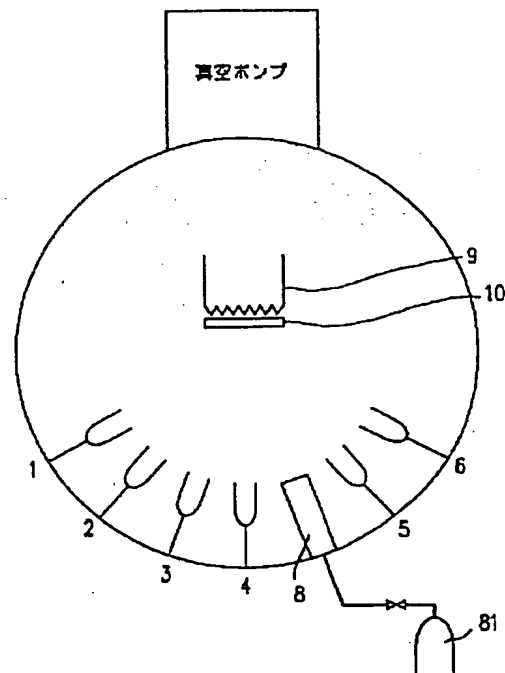
(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

(54) 【発明の名称】 結晶成長方法及びその結晶成長方法を用いた半導体装置の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 分子線エビタキシ法を用い、ZnMgSSe単結晶薄膜、ZnSSe単結晶薄膜、ZnCdSe単結晶薄膜を高い組成再現性および高いキャリア密度再現性および低コストで結晶成長し、これらの材料から構成されるデバイスを再現性よく、低コストで供給する。

【構成】 金属Mg、MgS化合物、MgSe化合物のいずれか一つとZnSe化合物とZnS化合物の3種類を原料として、または金属Mg、MgS化合物、MgSe化合物のいずれか一つとZnSSe混晶の2種類を原料として、またはZnMgSSe混晶のみを原料として用い、各分子線強度および蒸発温度を制御し、100℃から400℃に加熱された基板上にZnSSe単結晶薄膜を成長する。金属Cd、CdSe化合物のいずれか一つとZnSe化合物の2種類を原料として、またはZnCdSe混晶のみを原料として用い、各分子線強度および蒸発温度を制御し、100℃から400℃に加熱された基板上にZnCdSe単結晶薄膜を成長する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択された何れか一つの材料と、ZnSe化合物と、ZnS化合物とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、
該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Mg_xS_zSe_{1-z}$ ($0 < Y < 1$ かつ $0 < Z < 1$) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項2】 金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択された何れか一つの材料と、 $ZnSr_xSe_{1-x}$ ($0 < X < 1$) 混晶とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、
該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Mg_xSr_zSe_{1-z}$ ($0 < Y < 1$ かつ $0 < Z < 1$) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項3】 $Zn_{1-x}Mg_xSr_zSe_{1-z}$ ($0 < Y < 1$ かつ $0 < Z < 1$) 混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、
該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Mg_xSr_zSe_{1-z}$ ($0 < Y < 1$ かつ $0 < Z < 1$) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項4】 $Zn_{1-x}Mg_xSr_zSe_{1-z}$ ($0.02 \leq Y \leq 0.08$ かつ $0.30 \leq Z \leq 0.60$) の混晶を前記加熱蒸発源に充填し、 $Zn_{1-x}Mg_xSr_zSe_{1-z}$ ($0.05 \leq Y \leq 0.15$ かつ $0.10 \leq Z \leq 0.25$) 単結晶薄膜を結晶成長させる請求項3に記載の結晶成長方法。

【請求項5】 ZnSe化合物およびZnS化合物を別々の加熱蒸発源に充填する工程と、
該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $ZnSr_xSe_{1-x}$ ($0 < X < 1$) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項6】 $ZnSr_xSe_{1-x}$ ($0 < X < 1$) 混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、
該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $ZnSr_xSe_{1-x}$ ($0 < X < 1$) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項7】 $ZnSr_xSe_{1-x}$ ($0.08 \leq X \leq 0.40$) 混晶を加熱蒸発源に充填し、加熱した基板上に $ZnSr_xSe_{1-x}$ ($0.03 \leq X \leq 0.10$) 単結晶薄膜を結晶成長させる請求項6に記載の結晶成長方法。

【請求項8】 金属Cd、CdSe化合物からなる群から選択した何れか一つの材料と、ZnSe化合物とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、
該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($0 < W < 1$) 単結晶薄膜を結晶成長させる結晶成長方法。

2

【請求項9】 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($0 < W < 1$) 混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、
該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($0 < W < 1$) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項10】 前記加熱した基板の温度を100℃から400℃の範囲内に設定する請求項1から請求項9の何れかに記載の結晶成長方法。

10 【請求項11】 請求項1～9に記載の結晶成長方法を用いて単結晶薄膜を形成する工程を包含する半導体装置の製造方法。

【請求項12】 請求項8または9に記載の結晶成長方法を用いて、 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($0 < W < 1$) 単結晶薄膜からなる量子井戸層を形成し、請求項5または6に記載の結晶成長方法を用いて、 $ZnSr_xSe_{1-x}$ ($0 < X < 1$) 単結晶薄膜からなる障壁層を形成し、それによって量子井戸活性層を形成する半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 $Zn_{1-x}Mg_xSr_zSe_{1-z}$ (以下、「ZnMgSSe」と略す) 単結晶薄膜、 $ZnSr_xSe_{1-x}$ (以下、「ZnSSe」と略す) 単結晶薄膜及び $Zn_{1-x}Cd_xSe$ (以下、「ZnCdSe」と略す) 単結晶薄膜の成長方法、ならびにこの成長方法を用いた半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

30 【従来の技術】 ZnMgSSe、ZnSSe及びZnCdSeは、青緑色光を放射するII-V族半導体レーザの材料として注目されている。これらの材料からなる単結晶半導体薄膜は、分子線エピタキシー (以下、「MBE」と略す) 法によって形成される。図1は、MBE装置の概略構成を示している。このMBE装置による結晶成長には、金属Zn、金属Cd、金属Mg、金属Se、金属Te、ZnS化合物、ZnCl₂化合物、N₂ガスを原料として使用する。

40 【0003】 ZnMgSSe単結晶薄膜をMBE法で成長する場合、従来技術によれば、金属Zn、金属Mg、金属Se、及びZnS化合物 (あるいはS単体) の4種類の原料を独立した4個の加熱蒸発源に充填した後、各加熱蒸発源から4種類の分子線を基板へ同時に照射する。図示されていないが、MBE装置には、排気装置、基板加熱機構、複数の加熱蒸発源及びプラズマセルが装備してある。このような単結晶薄膜の成長法は、例えば、H.Okuyama et al. Journal of Crystal Growth Vol. 117, pp. 139-143. そして S.Ito et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 32, pp. L1530-L1532, 1993に開示されている。

50 【0004】 ZnSSe単結晶薄膜をMBE法で成長す

3

る場合は、金属Zn、金属Se、及びZnS化合物の3種類を独立した3個の加熱蒸発源に充填した後、各加熱蒸発源から3種類の分子線を基板へ同時に照射する。このような単結晶薄膜の成長法は、例えば、W.Xie et al. Applied Physics Letters Vol. 60, pp. 1999-2001, 1992に開示されている。

【0005】量子井戸を形成するZnCdSe単結晶薄膜をMBE法で成長する場合は、金属Zn、金属Se、金属Cdの3種類を独立した3個の加熱蒸発源に充填した後、各加熱蒸発源から3種類の分子線を基板へ同時に照射する。このような単結晶薄膜の成長法は、例えば、W.Xie et al. Applied Physics Letters Vol. 60, pp. 463-465, 1992に記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のMBE法は、結晶成長時に使用する蒸発源の個数が多い。これは、結晶性に優れた単結晶薄膜を得るためには、その薄膜の各構成元素の分子線強度を、他の分子線強度とは独立に制御し、最適な強度比を決定する必要があるからである。分子線の分子が基板に付着し結晶成長に寄与する割合は、構成元素毎に異なるため、分子線ごとにその強度を調節する必要がある。例えば、結晶性に優れたGaAs単結晶薄膜をMBE法によって得ようとする場合、As分子線の強度とGa分子線の強度の比(V/III比)は、約10から20の範囲内にあることが好ましいとされている。従来のMBE法によれば、組成やキャリア密度が薄膜の面内で及び/または深さ方向に変化したり、薄膜成長工程毎に変化するという問題がある。このため、組成やキャリア密度が均一な単結晶薄膜を高い再現性で得ることが困難である。これらの問題は、ZnMgSSe単結晶薄膜、ZnSSe単結晶薄膜またはZnCdSe単結晶薄膜を構成要素として含むデバイスを低コストで再現性良く製造することを阻んでいる。

【0007】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、組成やキャリア密度が均一な単結晶薄膜を高い再現性で形成できる結晶成長方法およびその結晶成長方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の結晶成長方法は、金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択された何れか一つの材料と、ZnSe化合物と、ZnS化合物とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-r}Mg_rS_{1-x}Se_x$ (0<Y<1かつ0<Z<1)単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0009】本発明の他の結晶成長方法は、金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択さ

4

れた何れか一つの材料と、 $ZnS_{1-r}Se_{1-r}$ (0<X<1)混晶とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-r}Mg_rS_{1-x}Se_x$ (0<Y<1かつ0<Z<1)単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】本発明の他の結晶成長方法は、 $Zn_{1-r}Mg_rS_{1-x}Se_{1-r}$ (0<Y<1かつ0<Z<1)混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-r}Mg_rS_{1-x}Se_{1-r}$ (0<Y<1かつ0<Z<1)単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0011】好ましくは、 $Zn_{1-r}Mg_rS_{1-x}Se_{1-r}$ (0.02≤Y'≤0.08かつ0.30≤Z'≤0.60)の混晶を前記加熱蒸発源に充填し、 $Zn_{1-r}Mg_rS_{1-x}Se_{1-r}$ (0.05≤Y≤0.15かつ0.10≤Z≤0.25)単結晶薄膜を結晶成長させる。

【0012】本発明の他の結晶成長方法は、ZnSe化合物およびZnS化合物を別々の加熱蒸発源に充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $ZnS_{1-r}Se_{1-r}$ (0<X<1)単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0013】本発明の他の結晶成長方法は、 $ZnS_{1-r}Se_{1-r}$ (0<X'<1)混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $ZnS_{1-r}Se_{1-r}$ (0<X'<1)単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0014】好ましくは、 $ZnS_{1-r}Se_{1-r}$ (0.08≤X'≤0.40)混晶を加熱蒸発源に充填し、加熱した基板上に $ZnS_{1-r}Se_{1-r}$ (0.03≤X≤0.10)単結晶薄膜を結晶成長させる。

【0015】本発明の他の結晶成長方法は、金属Cd、CdSe化合物からなる群から選択した何れか一つの材料と、ZnSe化合物とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-r}Cd_rSe$ (0<W<1)単結晶薄膜を結晶成長させる工程とを包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0016】 $Zn_{1-r}Cd_rSe$ (0<W'<1)混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-r}Cd_rSe$ (0<W'<1)単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0017】好ましくは、前記加熱した基板の温度を100℃から400℃の範囲内に設定する。

【0018】本発明の半導体装置の製造方法は、前記結晶成長方法を用いて単結晶薄膜を形成する工程を包含する。

【0019】本発明の他の半導体装置の製造方法は、前記結晶成長方法を用いて、 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ (0<x<1) 単結晶薄膜からなる量子井戸層を形成し、前記結晶成長方法を用いて、 $ZnS_{1-x}Se_x$ (0<x<1) 単結晶薄膜からなる障壁層を形成し、それによって量子井戸活性層を形成する。

【0020】

【作用】MBE法により $ZnMgSSe$ 単結晶薄膜を結晶成長するに際し、本発明では、下記(1)～(3)に示す原料の組み合わせの何れかを採用する。

【0021】(1) 金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択されたいずれか一つ、ZnSe化合物、及びZnS化合物の3種類。

【0022】(2) 金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択されたいずれか一つ、及びZnSSe混晶の2種類。

【0023】(3) $ZnMgSSe$ 混晶。

【0024】従来のMBE成長法では、4種類(Zn、Se、Mg、ZnSあるいはS)の原料が必要であると考えられていたが、本発明では、1～3種類の原料を使用する。従来、成長させるべき単結晶薄膜に含まれる構成元素の数に近い数の原料を別個の加熱蒸発源に充填し、各原料の分子線強度を個別に調整する必要があると考えられていた。しかし、本発明の結晶成長法によれば、構成元素の化合物を分子線の原料として使用しても、優れた結晶性が得られる。その理由は、 $ZnMgSSe$ や、後述する $ZnSSe$ 及び $ZnCdSe$ は、GaAs等と異なり、II族元素の分子線強度とVI族元素分子線強度との比が大きくは違わなくとも、結晶性に優れた薄膜に成長し得る性質を持っているからである。本発明は、本願発明者によるこのような新しい知見に基づいて完成された。

【0025】本発明によれば、MBE装置の各加熱蒸発源に充填される原料の数が低減される結果、得られた単結晶組薄膜の組成再現性に優れる。すなわち、成長した単結晶薄膜の面内均一性、膜厚方向の均一性、及びロット毎の再現性が優れている。また、原料数が少ないことと、原料の多くにII-VI族化合物を用いていることのために、VI/II比は空間的かつ時間的に1(金属Mgを用いた場合は1よりも小さい値)に固定される。その結果、n型あるいはp型キャリア密度の再現性が向上している。Mgの原料として、金属Mgを用いた場合には金属Mgの酸化が問題となるが、MgS化合物またはMgSe化合物を原料として用いることにより、そのような酸化の問題を低減できる。

【0026】 $ZnSSe$ 単結晶薄膜を結晶成長するに際し、本発明では、下記(1)及び(2)に示す原料の組み合

わせの何れかを採用する。

【0027】(1) ZnSe化合物とZnS化合物の2種類。

【0028】(2) $ZnSSe$ 混晶のみ

従来は3種類(Zn、Se、ZnS)の原料が必要であると考えられていたが、本発明では、1～2種類の原料を使用する。

【0029】本発明は、原料数が従来よりも少ないため、組成再現性に優れている。原料数が少なく、しかも、原料全てにII-VI族化合物を用いているため、VI/II比は空間的・時間的に1に固定され、n型あるいはp型キャリア密度の再現性が向上する。 $ZnCdSe$ 単結晶薄膜を結晶成長するに際し、本発明では、下記(1)及び(2)に示す原料の組み合わせの何れかを採用する。

【0030】(1) 金属CdあるいはCdSe化合物のいずれか一つ、ZnSe化合物の2種類。

【0031】(2) $ZnCdSe$ 混晶のみ。

【0032】従来は3種類(Zn、Se、ZnS)の原料が必要であると考えられていたが、本発明では、1～2種類の原料を使用する。本発明は、原料数が従来よりも少ないため、組成再現性に優れている。

【0033】

【実施例】図2は、本発明による半導体薄膜の形成に使用するMBE装置の概略構成を示している。図2のMBE装置では、原料として、ZnSe化合物、CdSe化合物、金属Mg、ZnTe化合物、ZnS化合物、ZnCl₂化合物、N₂ガスが使用される。N₂ガス以外の原料は、MBE装置内に設けた別々の加熱蒸発源1～6に充填される。窒素ガスは、ボンベ81から供給され、p型ドーピング用の活性窒素を生成するために用いられる。活性窒素は、プラズマセル8によって窒素ガスを放電することにより得られる(例えばX. Ohkawa et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 30, p. L152-L155, 1991.)。MBE装置内には、基板10を所定の温度に加熱し維持するための基板加熱機構9が設けられている。MBE装置の背圧は、真空ポンプによって、 $1.0^{-8} \sim 1.0^{-10}$ Torr台になるが、p型ドーピングを行なっている時は、窒素ガスを導入しているため、MBE装置内の真空度は、 1×10^{-5} Torrから 1×10^{-8} Torrの範囲にある。

【0034】簡単化のためにZnSe単結晶薄膜の成長を例に取り、まず、本発明による結晶成長の基本的なメカニズムを説明する。

【0035】本発明の結晶成長方法では、ZnSe化合物を原料としてZnSe単結晶薄膜を成長する。このため、Znの分子線強度(J_{Zn} ; 1秒間に1cm²に飛来するZn原子数)とSeの分子線強度(J_{Se} ; 1秒間に1cm²に飛来するSe原子数)の比(J_{Se}/J_{Zn} ; Flux Ratio)は1に固定される。これに対して、金属Zn及び金属Seを別々の加熱蒸発源に充填し、各分子線の強度を

7

任意に調整できるようにすれば、Znの分子線強度とSeの分子線強度の比 (J_{s_0}/J_{i_0}) は任意の値に設定され得る。

【0036】図9は、金属Zn及び金属Seを別々の加熱蒸発源に充填した場合において、薄膜の結晶性が、比 J_{s_0}/J_{i_0} 、及び基板温度に対してどのように変化するかを示している。図9のグラフは、K.Menda et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 26, L 1326, 1987に報告されている。

【0037】図9において、○印は、Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) パターンが (2×2) となる条件を表し、●印はRHEEDパターンが (1×2) となる条件を表している。領域I及びIIIでは、RHEEDパターンはストリーク状となり、領域IIでは、RHEEDパターンは成長初期にストリーク状となるが成長を継続していくとスポッティとなる。スポッティあるいはV字のパターンは、成長中の表面に凹凸があることを意味している。分子線強度比が1で基板温度150℃から320℃の領域では、 $c(2 \times 2)$ のスポッティなRHEEDパターンが得られることを示している。このような領域では、II族安定化面で荒れた表面しか得られない。レーザ構造等のデバイス構造は単結晶で平坦な薄膜を必要とする。また、P型の抵抗率を低くする観点から、基板温度が相対的に低い状態での成長が好ましい (R.Park, Journal of Vacuum Science and Technology A Vol. 10, pp. 701-704, 1992)。

【0038】以上のことから、領域Iの条件での成長が好ましいことがわかる。領域Iの条件での成長を実現するには、比 (J_{s_0}/J_{i_0}) を1よりも大きく設定し、しかも基板温度を200℃から400℃までの範囲内にする必要がある。図9のグラフに基づけば、ZnSe化合物を原料としてZnSe単結晶薄膜を成長することが好ま*



ここで $A = \text{Zn, Cd, Mg, Hg}$ (II族元素)、 $B = \text{S, Se, Te}$ (VI族元素) である。このことは、例えば、T. Yao, Researches of the Electrotechnical Laboratory No. 854, 1985, p. 23に報告されている。従って、本発明の結晶成長方法によれば、VI族元素は2原子分子となる。本発明で使用するVI族元素の分子は、従来の分子線の分子と比較して小さい分子であるため、反

応性が高まる。そのため、分子線強度比が1でも、図10の如くSe安定化面が観測されたものと考えられる。【0043】金属Seを原料に用いた場合に、金属Se用の加熱蒸発源の温度を600℃まで上げると、分子線成分は多い順に、 Se_5 、 Se_2 、 Se_6 、 Se_7 、及び Se_3 となる (例えば H.Cheng et al. Journal of Vacuum Science Technology B Vol. 8, pp. 181-186, 1990)。しかし、ZnSe化合物を原料に用いた場合のように Se_2 が主成分になるまでには至らない。金属Znも金属Seも加熱蒸発源を高温にして

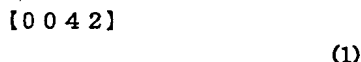
8

*しくないと予測される。なぜなら、ZnSe化合物を原料として使用する場合、分子線強度比 J_{s_0}/J_{i_0} が1に固定されてしまうからである。従来、このような予測のもとで、薄膜の原料を各構成元素毎に別々の加熱蒸発源に充填し、個々の分子線強度を調整し、上記したような範囲に強度比を設定することが行われてきた。しかしながら、本発明者の実験によれば、ZnSe化合物を用いた場合でも、 (2×1) のストリークなRHEEDパターンが観測され、VI族安定化面で平坦な結晶成長が実現することがわかった。図10は、その実験結果の概略を示している。このようにZnSe化合物を用いた場合、分子線強度比 J_{s_0}/J_{i_0} が1に固定されているにも関わらず、基板温度150℃から100℃で、 (2×1) のストリークなRHEEDパターンが観測された。なお、実験から、本発明の方法の成長温度は、スポッティあるいはV字のパターンが観測されない100℃から400℃の範囲が適していることも判明した。

【0039】なぜ、従来の予測からはずれた実験結果が得られたか、その理由は、次のように考えられる。ただし、本発明による成長メカニズムはまだ解明されたわけではない。

【0040】従来の方法において、通常使用される温度付近である196℃では、金属Seからの分子線成分が、 $\text{Se}_5:\text{Se}_3:\text{Se}_7:\text{Se}_2:\text{Se}_6=1:0.66:0.28:0.11:0.04$ なる比率で構成されている。このことは、例えば H.Cheng et al. Journal of Vacuum Science Technology B Vol. 8, pp. 181-186, 1990.に報告されている。

【0041】しかし、VI族元素Bを含有する多結晶化合物ABをMBEの原料として用いた場合、この化合物は、下式に示すように昇華し、分子線を形成する。



ZnSeを成長すると、100℃までの成長温度の低温化が可能となるが (例えば M.Ohishi et al. Journal of Crystal Growth Vol. 117, pp. 125-128, 1992.)、化合物を原料とする本発明の方法では50℃程度までの更なる低温化が可能となった。化合物多結晶の使用温度は、金属原料に比べて数百度高く、しかも分子線に含まれるVI族元素は、2原子分子が主成分であることが理由であると考えられる。

【0044】単結晶半導体薄膜の組成やキャリア密度は分子線強度の変動に敏感であるため、複数の蒸発源の一つでも分子線強度が変動すると、その変動に対応して組成が変化してしまう。さらにVI族元素であるS及びSeの分子線強度とII族元素であるZn及びMgの分子線強度の比 (VI/II比) の変動によって、ドナー性あるいはアクセプタ性不純物元素の取り込みは影響を受け、キャリア密度が変化してしまうという問題点がある。このため、蒸発源の数は、少ないほど組成やキャリア密度の

再現性が向上し、歩留まりが改善され、デバイス製造コストが低減できる。

【0045】従来の方法では、多くの加熱蒸発源を要していたため、MBE装置は巨大になり、高コストになるという問題点もあった。加熱蒸発源の数が減らせれば、簡便かつ小型のMBE装置で対応することができ、さらに製造コストを下げる事が可能となる。

【0046】以下、ZnMgSSe単結晶薄膜、ZnSSe単結晶薄膜およびZnCdSe単結晶薄膜の結晶成長法の実施例を詳細に述べる。以下の実施例では、図2のMBE装置を用い、GaAs(100)基板上に各単結晶薄膜を成長させた。結晶成長時の典型的な基板温度は、280℃とした。

【0047】(実施例1) ZnSe化合物、ZnS化合物及び金属Mgを原料として、n型ZnMgSSe単結晶薄膜を成長した。n型ドーパントは、ZnCl₂原料からの塩素を用いた(例えば K. Ohkawa et al. Journal of Applied Physics Vol. 62, pp. 3216-3221, 1987.)。

【0048】図3は、こうして得られたn型ZnMgSSe単結晶薄膜から測定されたフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示している。測定は、12Kで行われた。12KでのPL測定では、420nmに強いバンド端発光が観測された。発光の起源は、中性塩素ドナーに束縛された励起子発光(I₂)と考えられる。図3に示されるZnMgSSe薄膜のバンドギャップエネルギーは、12Kでは2.95eVであり、室温では約2.85eVである。なお、本願明細書では、ZnMgSSe混晶のバンドギャップエネルギーを、バンド端発光の光子エネルギーで定義するものとする。

【0049】Zn_{1-x}Mg_xSSe薄膜の格子定数は、GaAsの格子定数に一致しており、奥山らのグラフ(H. Okuyama et al. Journal of Crystal Growth Vol. 117, pp. 139-143, (1992)中の図1及び図3)から求められた組成は、Y=0.07およびZ=0.18である。この組成のZn_{1-x}Mg_xSSe薄膜を成長温度280℃で得るため、分子線強度を、P(ZnSe)=1.75×10⁻⁶Torr、P(ZnS)=9.0×10⁻⁷Torr、P(Mg)=2.5×10⁻⁸Torrとした。この分子線強度は、フラックス・ゲージで測定された値である。ZnMgSSe薄膜の成長の間、各分子線強度が一定になるように蒸発源の温度を制御した。本実施例の条件では、ZnMgSSe薄膜の成長速度は、0.63μm/hであった。

【0050】成長中のRHEEDパターンは、(2x1)とc(2x2)とが混在しており、成長初期より厚み1μm成長の最後まできれいなストリークを呈していた。ストリークなRHEEDは表面の平坦性を示すものであり、薄膜が鏡面を呈していたことを裏付けるものである。単結晶のZnMgSSe薄膜は成長温度が100℃から400

℃の範囲で可能であった。また低い基板では高い基板温度の場合に比べて成長速度を下げる必要があった。

【0051】(実施例2) 本実施例では、ZnSe化合物、ZnS化合物およびMgS化合物を原料として、Zn_{1-x}Mg_xSSe単結晶薄膜を成長した。

【0052】得られたZn_{1-x}Mg_xSSe単結晶薄膜の格子定数は、GaAsに対して0.12%大きい、結晶性は二結晶X線回折法における半値全幅(FWHM)は64秒と良好なものであった。単結晶薄膜のバンドギャップは、12Kで2.98eVであった。その組成は、Y=0.10およびZ=0.20であった。成長温度280℃でこの組成を得るための分子線強度は、P(ZnSe)=1.25×10⁻⁶Torr、P(ZnS)=9.4×10⁻⁷Torr、P(MgS)=2.8×10⁻⁸Torrであり、成長速度は0.40μm/hであった。

【0053】成長中のRHEEDパターンは、(2x1)とc(2x2)とが混在したきれいなストリークパターンであった。薄膜表面は、鏡面を呈していた。また、上記分子線強度を得るためのMgS原料の使用温度(1240℃)は、金属Mgの使用温度(250℃)に比べて約1000℃高温である。このため、加熱蒸発源の温度を変えると、分子線強度もすばやく追従して変化する。ゆえにZnS及びMgSの分子線強度を共に変化させることにより、GaAsに格子整合させつつバンドギャップを徐々に変化させたGrin構造を実現することが可能となる。

【0054】酸化されやすい金属Mgを使用する場合、真空中でも残留した水分等で金属Mgの表面酸化が起き、分子線が得られ難くなるなどの問題が生じ得る。しかし、本実施例の場合、金属Mgの代わりにMgS化合物を用いるため、そのような問題がない。

【0055】(実施例3) 本実施例では、ZnSe化合物、ZnS化合物及びMgSe化合物を原料として、Zn_{1-x}Mg_xSSe単結晶薄膜を成長した。

【0056】得られたZn_{1-x}Mg_xSSe単結晶薄膜の格子定数は、GaAsの格子定数に一致し、結晶性も良好なものであった。バンドギャップエネルギーは、12Kで2.96eVであった。薄膜の組成は、Y=0.08およびZ=0.19であった。この組成を成長温度280℃で得るための分子線強度は、P(ZnSe)=1.55×10⁻⁶Torr、P(ZnS)=9.0×10⁻⁷Torr、P(MgSe)=2.5×10⁻⁸Torrであり、成長速度は0.50μm/hであった。

【0057】成長中のRHEEDパターンは、(2x1)とc(2x2)とが混在したきれいなストリークパターンであった。薄膜表面は、鏡面を呈していた。

【0058】MgSe原料の使用温度(1100℃)は、金属Mgの使用温度(250℃)に比べて約850℃高温であるため、加熱蒸発源の温度を変えると、分子線強度もすばやく追従して変化する。ゆえにZnSとM

gSeの分子線強度を共に変化させることにより、GaAsに格子整合させつつ、バンドギャップエネルギーが徐々に変化するGrin構造の作製が可能となる。

【0059】金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択されたいずれか一つの源流のMgに関する分子線強度を強くすることにより、 $Zn_{1-r}Mg_rSiSe_{1-r}$ 単結晶薄膜中の組成Yを大きくすることができた。加えて、ZnSの分子線強度を強くすることにより、組成Zを大きくすることができた。ゆえに、MgとSの組成を、 $0 < Y < 1$ 、 $0 < Z < 1$ の範囲で変化させることができた。

【0060】また、ZnS化合物、金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物の各原料を入れたそれぞれの加熱蒸発源の温度を固定することによって、各分子線強度を一定にすることができた。しかし、ZnSeを入れた加熱蒸発源の温度は一定温度では分子線強度が一定にならなかったため、 $0.01^\circ\text{C}/\text{分}$ の勾配で加熱蒸発源の温度を上昇させることによって分子線強度を一定に保った。

【0061】（実施例4）本実施例では、金属Mgおよび $Zn_{1-r}Sr_rSe_{1-r}$ ($X'=0.50$) 混晶を原料として、 $Zn_{1-r}Mg_rSiSe_{1-r}$ 単結晶薄膜を成長した。

【0062】格子定数はGaAsに一致し、結晶性も良好なものであった。そしてバンドギャップは12Kで2.94eVであった。その組成は $Y=0.065$ および $Z=0.17$ である。成長温度280℃でこの組成を得るための分子線強度は $P(ZnSSe)=2.50 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、 $P(Mg)=2.3 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ であり、成長速度は $0.55 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。成長中のREEDパターンは(2x1)とc(2x2)の混在できれいなストリークであった。薄膜表面は鏡面を呈していた。得られる $Zn_{1-r}Mg_rSiSe_{1-r}$ 単結晶薄膜の組成Yは、成長温度および分子線強度比 $P(Mg)/(P(ZnSSe)+P(Mg))$ に依存する。そのため一概に規定し難いが、組成Yを大きくするためには高い成長温度あるいは大きな前記分子線強度比を採用することによって可能となる。組成Yを小さくするためには成長温度を低く設定するかあるいは前記分子線強度比を小さくすれば良い。さらに得られる $Zn_{1-r}Mg_rSiSe_{1-r}$ 単結晶薄膜の組成Zは、成長温度および $ZnSr_rSe_{1-r}$ 混晶原料の組成X'に依存する。そのため一概に規定し難いが、組成Zを大きくするためには低い成長温度あるいは組成X'が大きな混晶原料を使用することによって可能となる。組成Zを小さくするためには成長温度を高く設定するかあるいは原料組成X'を小さくすれば良い。このように成長温度および分子線強度比および混晶原料の組成X'を変化させることにより、得られる $Zn_{1-r}Mg_rSiSe_{1-r}$ 単結晶薄膜の組成Y、Zは $0 < Y < 1$ 、 $0 < Z < 1$ の範囲を制御することが可能である。

【0063】また前記実施例の金属Mg原料をMgS化

合物あるいはMgSe化合物に置き換え、 $ZnSr_rSe_{1-r}$ ($0 < X' < 1$) 混晶原料と組み合わせることによって $Zn_{1-r}Mg_rSiSe_{1-r}$ 単結晶薄膜の成長が可能である。組成Y、Zは成長温度および分子線強度比および混晶原料の組成X'を変化させることにより $0 < Y < 1$ 、 $0 < Z < 1$ の範囲で制御することが可能である。

【0064】（実施例5）本実施例では、 $Zn_{1-r}Mg_rSr_rSe_{1-r}$ ($0 < Y' < 1$ かつ $0 < Z' < 1$) 混晶を原料として、 $Zn_{1-r}Mg_rSiSe_{1-r}$ ($0 < Y < 1$ かつ $0 < Z < 1$) 単結晶薄膜を作製することができる。

【0065】組成Y、Zは基板温度に依存するため一概に規定し難いが、 $Y > Y'$ および $Z < Z'$ なる関係となる。基板温度100℃から400℃の範囲ではMgの付着係数はZnに比べて高いことおよびSの付着係数はSeに比べて小さいためである。 $Zn_{1-r}Mg_rSr_rSe_{1-r}$ ($0.02 \leq Y' \leq 0.08$ かつ $0.30 \leq Z' \leq 0.60$) 混晶を原料として用い、かつ200℃から350℃に加熱された基板上に成長した。 $Zn_{1-r}Mg_rSiSe_{1-r}$ 単結晶薄膜の組成は基板温度に依存するため一概に規定し難いが、 $0.05 \leq Y \leq 0.15$ かつ $0.10 \leq Z \leq 0.25$ の範囲になる。この組成のZnMgSSe薄膜は77Kでのバンドギャップが2.85eVから3.10eVの範囲にあり、不純物添加によって低抵抗化が可能である。さらに得られた膜の格子定数はGaAsやZnSeに近く結晶性も優れたものとなる。ゆえにこの組成のZnMgSSe薄膜は、デバイス構成材料として極めて重要である。そして本発明ではZnMgSSe混晶薄膜を一つの原料で作製できるため、極めて再現性が高くまた簡便な方法である。

【0066】（実施例6）本実施例では、ZnSe化合物およびZnS化合物を用いて無添加ZnSSe単結晶薄膜を成長した。図4は、無添加ZnSSe単結晶薄膜から測定されたフォトルミネッセンス(PL)スペクトルである。12KでのPL測定では、436.5nmに自由励起子発光(E_1)および437.3nmに I_2 発光が観測される。 E_1 発光が支配的であることは、得られたZnSSe薄膜、ならびに原料であるZnSe化合物およびZnS化合物が高純度であることを意味している。

【0067】得られた $ZnSr_rSe_{1-r}$ 薄膜の組成は、 $X'=0.065$ であり、この組成を得るための一つの成長条件は、基板温度280℃で分子線強度が $P(ZnSe)=1.75 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ かつ $P(ZnS)=3.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ である。組成Xは、基板温度および分子線強度比 $P(ZnS)/(P(ZnSe)+P(ZnS))$ に依存する。基板温度が高くなると組成Xは小さくなる。また前記分子線強度比が大きくなると組成Xは大きくなる。すなわち280℃よりも低い成長温度では、前記分子線強度例の $P(ZnS)$ をより小さくする必要がある。塩素または窒素を成長中のZnSSeにドーピングすることによって、n型またはp型伝導を制御

することができる。

【0068】(実施例7)本実施例では、 $ZnSr_{1-x}Se_{1-x}$ ($0 < x < 1$) 混晶を原料として用いて、 $ZnSr_{1-x}Se_{1-x}$ ($0 < x < 1$) 単結晶薄膜を成長した。

【0069】組成Xは基板温度に依存するため一概に規定し難いが、 $X < X'$ なる関係となる。基板温度100℃から400℃の範囲ではSの付着係数はSeに比べて小さいためである。

【0070】(実施例8)本実施例では、 $ZnSr_{1-x}Se_{1-x}$ ($0.08 \leq x \leq 0.40$) 混晶を原料として用い、かつ分子線強度P ($ZnSSe$) = 2.0×10^{-4} Torrで200℃から350℃に加熱された基板上に $ZnSr_{1-x}Se_{1-x}$ 単結晶薄膜を成長した。得られた $ZnSr_{1-x}Se_{1-x}$ 単結晶薄膜の組成は、基板温度に依存するため一概に規定し難いが、本実施例では、 $0.03 \leq x \leq 0.10$ の範囲になった。この組成を有する $ZnSSe$ 薄膜の格子定数は、GaAsの格子定数に近く、優れた結晶性を有するため、デバイス構成材料として極めて重要である。本実施例によれば、 $ZnSSe$ 混晶薄膜を一つの原*

$$E_g(W)/[eV] = 2.635 - 1.235W + 0.30W^2$$

$$- (1.07 + W) (0.04 + W) / (7.22 - W) / (14.89 + W) \quad (2)$$

E_g の値は、レーザ発振波長のエネルギーに等しくしている。式(2)では、 $ZnCdSe$ 薄膜の厚さは5nm以上と仮定し、量子効果によるレーザ発振のブルーシフトを考慮していない。組成Wは、図5の如く、Cd関連分子線と $ZnSe$ 化合物の分子線との強度比に依存する。本実施例では、 $ZnSe$ の分子線強度をP ($ZnSe$) = 1.75×10^{-6} Torrに、基板温度を280℃に、それぞれ固定して成長を行った。

【0075】金属Cdと $ZnSe$ 化合物とを用いた場合、分子線強度比がP (Cd) / (P (Cd) + P ($ZnSe$)) ≤ 0.2 の領域で、組成Wは直線的に変化する。しかし、分子線強度比が0.2以上の領域では、II族サイトに位置しようとする競合がCdとZnとの間で起こるため、組成Wは飽和傾向を示す。従って、 $W = 0.2$ 付近の組成を有する $ZnCdSe$ 薄膜を得る場合、本実施例の方法によれば、各加熱蒸発源の分子線強度が変動しても組成再現性良い $ZnCdSe$ 薄膜が得られる。

【0076】CdSe化合物と $ZnSe$ 化合物とを用いた場合、任意の分子線強度比P (CdSe) / (P (CdSe) + P ($ZnSe$)) において、組成Wは直線的に変化する。CdSe原料によってSeが十分に供給されているため、CdとZn間との間で競合が起こらず、組成Wは飽和傾向を示さない。本実施例の方法を用いると、前記分子線強度比で $ZnCdSe$ 薄膜の組成Wを自由に制御することができる。またCdSe化合物からの分子線強度は、図6の如くセルシャッターの開閉で起こるバーストが安定強度に対して1%程度と小さくしかも1分以内に安定化する。そのため同一組成の $ZnCdSe$ 薄膜を活性層に複数導入する多重量子井戸(MQW)構

*料から作製できるため、極めて再現性が高くまた簡便である。

【0071】(実施例9)本実施例では、 $ZnMgSSe$ クラッド層(厚さ:1μm)、 $ZnSSe$ 光ガイド層(厚さ:0.1μm)、 $ZnCdSe$ 活性層(厚さ:約20nm以下)、 $ZnSSe$ 光ガイド層(厚さ:0.1μm)、及び $ZnMgSSe$ クラッド層(厚さ:1μm)を連続的に成長させ、レーザ構造を形成した。

【0072】得られた $ZnSSe$ 薄膜及び $ZnMgSSe$ 薄膜はGaAs基板に格子整合しているが、 $ZnCdSe$ 活性層は、GaAsよりも格子定数が大きく、GaAs基板に格子整合していない。欠陥が $ZnCdSe$ 薄膜に導入されない程度に、 $ZnCdSe$ 薄膜の厚みを薄く設定している。欠陥が入らない $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 薄膜の厚みは、組成Wに依存し一概に規定し難いが、およそ20nm以下である。

【0073】組成Wと $ZnCdSe$ 薄膜の室温バンドギャップ(E_g)は、下式で規定される。

$$【0074】$$

造を作製することに適している。

【0077】さらに、 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($0 < x < 1$) 混晶を原料として用いた場合、基板温度100℃から400℃の範囲で $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($0 < x < 1$) 単結晶薄膜を作できた。組成Wは組成W'の値にほぼ等しい値を示した。

【0078】図7は、金属Zn、金属Seおよび ZnS 化合物を原料にして作製したn型 $ZnSr_{1-x}Se_{1-x}$ ($0.05 < x < 0.08$) 単結晶薄膜と、金属Zn、金属Se、金属Mgおよび ZnS 化合物を原料にして作製したn型 $Zn_{1-x}Mg_xSr_{1-x}Se_{1-x}$ ($0.05 < x < 0.08$ かつ0.13 < x < 0.20) 単結晶薄膜におけるキャリア密度のドーピング条件依存性を示している。ここで、ドーピング条件とは、 $ZnCl_2$ が充填された蒸発源の温度(T_{cl})を意味している。

【0079】一方、図8は、 $ZnSe$ 化合物および ZnS 化合物を原料にして作製したn型 $ZnSr_{1-x}Se_{1-x}$ ($0.05 < x < 0.08$) 単結晶薄膜と、 $ZnSe$ 結晶、金属Mgおよび ZnS 結晶を原料にして作製したn型 $Zn_{1-x}Mg_xSr_{1-x}Se_{1-x}$ ($0.05 < x < 0.08$ かつ0.15 < x < 0.18) 単結晶薄膜におけるキャリア密度のドーピング条件依存性を示している。

【0080】図7の薄膜に比べ、図8の薄膜のキャリア密度のパラツキは小さく、再現性が高いことが判る。

【0081】また、図7の薄膜の場合、格子不整が-0.2%から+0.2%の範囲にあったが、図8の薄膜の場合、格子不整は-0.12%から+0.12%の範囲にあった。格子定数のパラツキが小さいことは、組成のパラツキが小さいことを示している。本発明の結晶成長方法

によれば、組成のパラツキを小さくできるため、格子定数やキャリア密度の再現性が極めて高いことが判明した。ただし、分子線強度の変動による組成のズレの幅は、MBE装置によって異なる。そのため一概にその改善の程度は特定できないが、同一装置であれば本発明の結晶成長方法を用いることによって、従来の方法よりも再現性が向上することが期待できる。

【0082】本実施例では、Clをドーピングしたn型半導体のみついて述べたが、Ga、In、Al、Br、I等の他のドナー性不純物についてもキャリア密度の再現性が向上することは明らかである。またN、As、Pによるアクセプタ性不純物添加によるp型半導体においてもキャリア密度の再現性が向上することは明らかである。

【0083】(実施例10)次に、図11を参照しながら、本発明による結晶成長方法を用いて半導体レーザを製造する方法を説明する。図11は、半導体レーザ素子のクラッド層および光ガイド層および活性層にそれぞれZnMgSSe単結晶薄膜、ZnSSe単結晶薄膜、ZnCdSe単結晶薄膜を利用している。

【0084】本実施例では、図2に示すMBE装置に類似するMBE装置を使用した。従来の方法によれば、使用する原料は、金属Zn、金属Se、金属Cd、金属Mg、金属Te、ZnS結晶、窒素ガス、塩化亜鉛($ZnCl_2$)であった(例えばS. Itoh et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 32, pp. L1530-L1532, 1993.)。このように、従来方法では、8種類の原料が必要である。しかし、本実施例の方法によれば、図2から明らかなように、7種類の原料で済む。n型およびp型のキャリア密度は、それぞれZnCl₂によるClドーピングそして窒素プラズマによるNドーピングにより制御している。

【0085】まず、n型GaAs基板11上に、n型GaAs:Siバッファ層(膜厚0.45 μm 、 $N_d-N_a=2 \times 10^{18} cm^{-3}$)12、n型ZnSe:Clコンタクト層(膜厚30nm、 $N_d-N_a=6 \times 10^{17} cm^{-3}$)13、n型ZnMgSSe:Clクラッド層(膜厚0.8 μm 、 $N_d-N_a=4 \times 10^{17} cm^{-3}$)14、n型ZnSSe:Cl光ガイド層(膜厚85nm、 $N_d-N_a=1 \times 10^{17} cm^{-3}$)15、量子井戸活性層($Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ 量子井戸層(井戸幅2.4nm、4層)、ZnSSe障壁層(幅3.4nm、3層))16、p型ZnSSe:N光ガイド層(膜厚85nm、 $N_d-N_a=1 \times 10^{17} cm^{-3}$)17、p型ZnMgSSe:Nクラッド層(膜厚0.8 μm 、 $N_d-N_a=3 \times 10^{17} cm^{-3}$)18、p型ZnSe:Nコンタクト層(膜厚40nm、 $N_d-N_a=7 \times 10^{17} cm^{-3}$)19、p型ZnSe:N/ZnTe:N超格子コンタクト層(各膜厚2nm、20周期、 $N_d-N_a=1 \times 10^{18} cm^{-3}$)20、p型ZnTe:Nコンタクト層(膜厚37nm、 $N_d-N_a=2 \times 10^{18} cm^{-3}$)21を順次エピタキシャル成長する。好ましくは、これらのエピタキシャル成長

は、GaAsバッフィ層を成長するためのMBE装置と、II-VI族半導体層を成長させるMBE装置とが真空チューブで連結されたシステム内で連続して実行される。

【0086】本実施例では、各半導体層の原料として次のような原料を用いた。すなわち、ZnSe層の原料は、ZnSe多結晶化合物である。ZnMgSSe層の原料は、ZnSe多結晶化合物、ZnS多結晶化合物及び金属Mgである。ZnSSe層の原料は、ZnSe多結晶化合物及びZnS多結晶化合物である。ZnCdSe層の原料は、ZnSe多結晶化合物及びCdSe多結晶化合物である。

【0087】こうして形成したZnMgSSe薄膜およびZnSSe薄膜は、GaAs基板1に格子整合している。ZnMgSSe薄膜のバンドギャップは室温で2.83eVである。

【0088】次に、ホトリソグラフィ技術により、p型コンタクト層19~21をストライプ状にエッチングする。エッチングにより形成した凹部を絶縁体で埋めた後、Au電極22を蒸着する。基板21の裏面には、In電極23を形成する。こうして、電極ストライプ型の半導体レーザが得られる。半導体レーザの共振器は、へき開によって形成される。

【0089】図11に示される半導体レーザのAu電極22とIn電極2との間に約13Vの電圧をパルス状に印加すると、約88mAの電流が流れ、波長約518nmのレーザ光を得ることができた。測定温度は室温である。光出力は図12の如く片端面で100mWを越えた。レーザ発振にはZnMgSSeクラッド層およびZnSSe光ガイド層およびZnCdSe活性層の結晶性が十分であることが要求されるが、本発明の方法においてその結晶性が得られていることが判る。また同様の構造をいくつか作製したが、しきい電流はほぼ同一の値を示し再現性が高いことを確認している。なお、活性層のCd組成は、 $W=0.35$ であり。式(2)より期待される波長555nmよりも短波長の518nmでレーザ発振している。その理由は、井戸層の厚さが2.4nmと非常に薄く、量子効果によるブルーシフトが生じたためである。

【0090】本実施例では、主原料としてZnSe化合物、ZnTe化合物、ZnS化合物、CdSe化合物、金属Mgを用いたが、本発明はこれらの原料に限定されない。すなわちZnMgSSe単結晶薄膜は、MgS化合物あるいはMgSe化合物のいずれか一つとZnSe化合物とZnS化合物の3種類を原料として、または金属MgあるいはMgS化合物あるいはMgSe化合物のいずれか一つとZnSSe混晶の2種類を原料として、またはZnMgSSe混晶のみを原料として用いても再現性良く成長することができる。ZnSSe単結晶薄膜は、ZnSSe化合物を原料として用いても再現性良く

17

成長することができる。ZnCdSe単結晶薄膜は、金属CdおよびZnSe化合物を原料として、あるいはZnCdSe化合物のみを原料として用いても再現性良く成長することができる。

【0091】

【発明の効果】以上のように、本発明はZnMgSSe単結晶薄膜、ZnSSe単結晶薄膜、ZnCdSe単結晶薄膜を高い組成再現性および高いキャリア密度再現性および低コストで結晶成長を実現することを可能とするものであり、これらの材料から構成されるデバイス

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のMBE装置の構造断面図模式図。

【図2】本発明で使用するMBE装置の構造断面図模式図。

【図3】12KにおけるClドーブZnMgSSe薄膜のPLスペクトルを示すグラフ。

【図4】12Kにおける無添加ZnSSe薄膜のPLスペクトルを示すグラフ。

【図5】 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 薄膜の組成Wと分子線強度比 $P(Cd)/(P(Cd)+P(ZnSe))$ 、 $P(CdSe)/(P(CdSe)+P(ZnSe))$ の関係を示すグラフ。

【図6】シャッター開閉によるCdSe分子線強度の変化を示す図。

【図7】従来方法により作製したn型ZnSSe薄膜（白丸）およびn型ZnMgSSe薄膜（黒丸）のキャリア密度のドーピング条件依存性を示すグラフ。

【図8】本発明の方法により作製したn型ZnSSe薄

18

膜（白丸）およびn型ZnMgSSe薄膜（黒丸）のキャリア密度のドーピング条件依存性を示すグラフ。

【図9】従来の方法で成長中のZnSe薄膜表面から得られたREEDパターン分子線強度比 (J_{3e}/J_{1e}) と基板温度とに対する依存性を示すグラフ。

【図10】本発明の方法で成長中のZnSe薄膜表面から得られたREEDパターンの基板温度依存性を示す図。

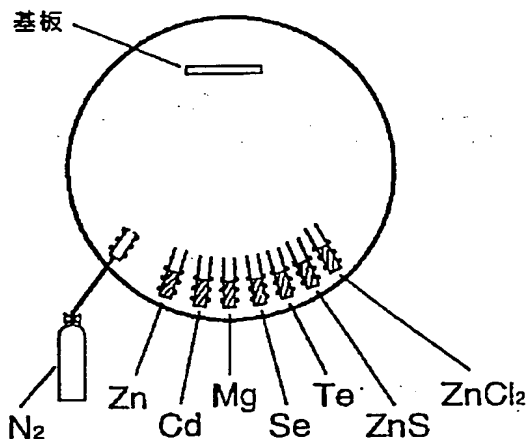
【図11】本発明の方法を用いて製造した半導体レーザの構造断面図。

【図12】図11の半導体レーザの光出力-電流特性を示すグラフ。

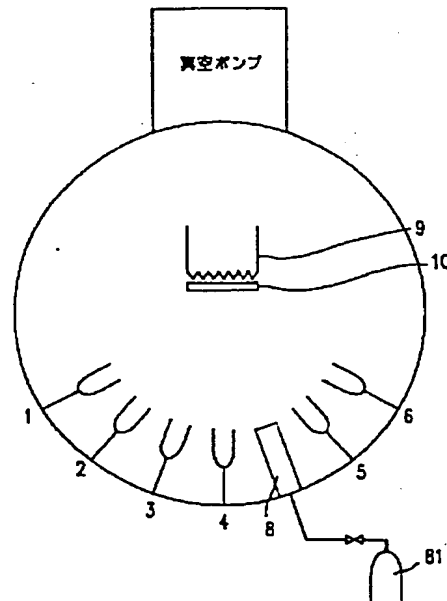
【符号の説明】

- 1~6 加熱蒸発源
- 8 プラズマセル
- 9 基板加熱機構
- 10 基板
- 11 n型GaAs基板
- 12 n型GaAs:Siバッファ層
- 13 n型ZnSe:Clコンタクト層
- 14 n型ZnMgSSe:Clクラッド層
- 15 n型ZnSSe:Cl光ガイド層
- 16 量子井戸活性層
- 17 p型ZnSSe:N光ガイド層
- 18 p型ZnMgSSe:Nクラッド層
- 19 p型ZnSe:Nコンタクト層
- 20 p型ZnSe:N/ZnTe:N超格子コンタクト層
- 21 p型ZnTe:Nコンタクト層
- 81 窒素ガスボンベ

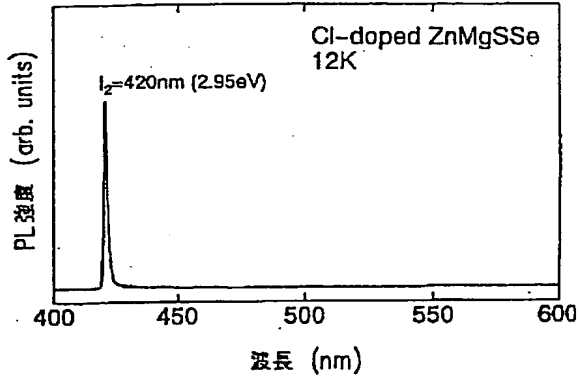
【図1】



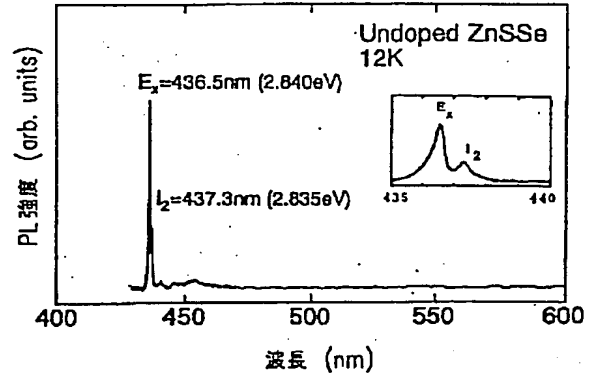
【図2】



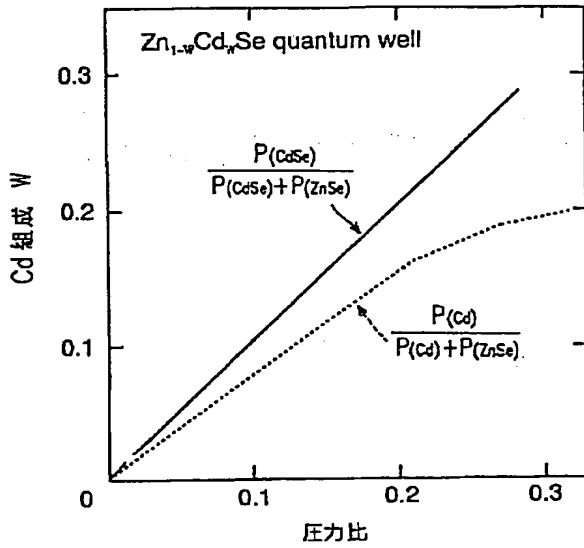
【図3】



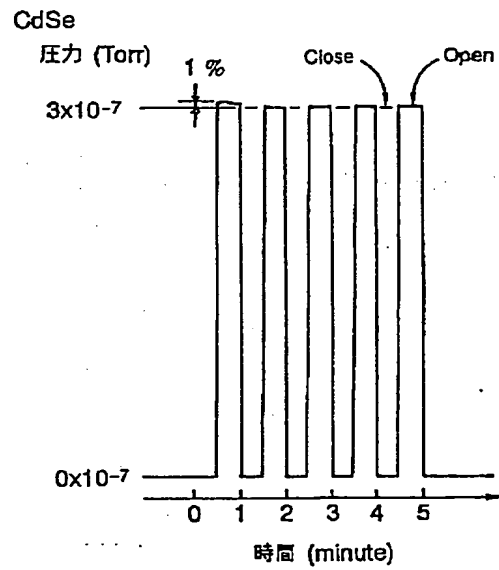
【図4】



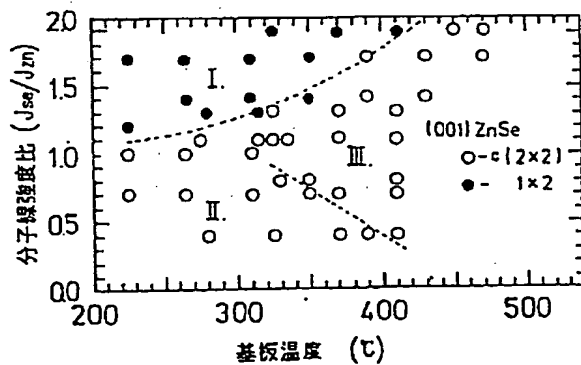
【図5】



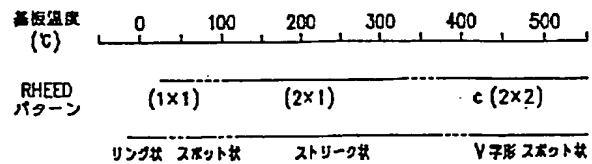
【図6】



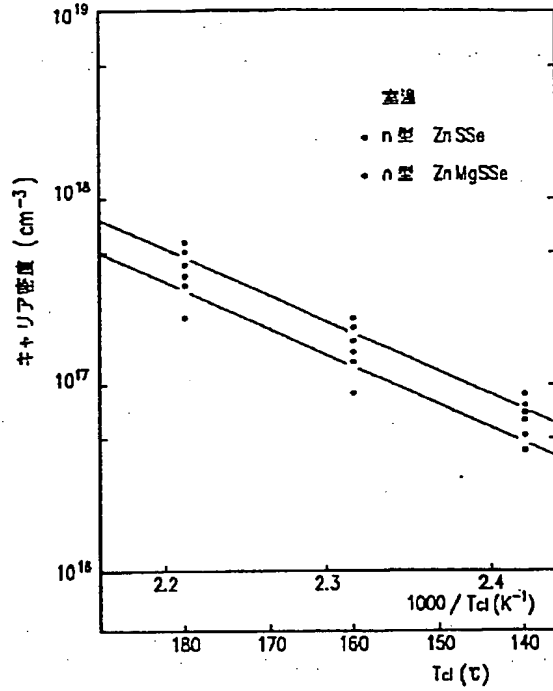
【図9】



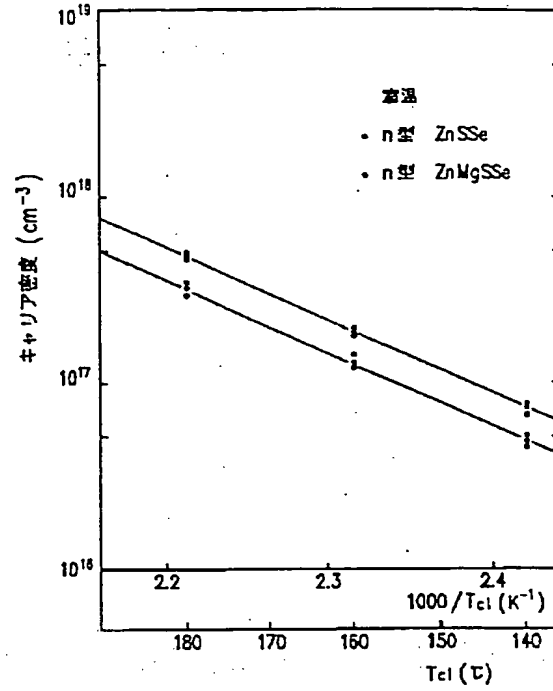
【図10】



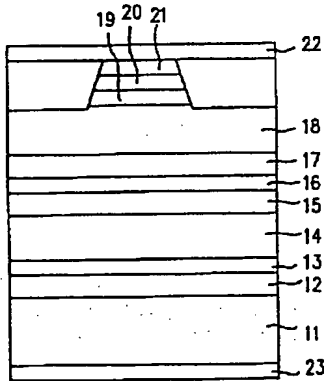
【図7】



【図8】



【図11】



【図12】

